

# Zeitaufgelöste Elektronenbeugung an Oberflächen

-

## Anregung von Oberflächenphononen dünner Bismuthfilme und Bleiinseln auf Silizium(111)

Der Fakultät für Physik  
der Universität Duisburg-Essen vorgelegte

### **Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor der Naturwissenschaften

**Dr. rer. nat.**

von

Dipl.-Phys. Annika Kalus

aus Duisburg

Gutachter: Prof. Dr. M. Horn-von Hoegen  
Prof. Dr. M. Bargheer

Tag der Einreichung: 01. Oktober 2015  
Tag der mündlichen Prüfung: 04. April 2016



---

Hiermit versichere ich, dass ich diese Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Alle wörtlich oder inhaltlich übernommenen Stellen habe ich als solche gekennzeichnet. Die vorliegende Arbeit wurde weder im Aus- noch im Inland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Duisburg, den 01.10.2015





---

## Kurzfassung

In dieser Arbeit wurde mittels zeitaufgelöster hochenergetischer Elektronenbeugung in Reflexion (RHEED) die Gitteranregung der Oberfläche von dünnen Bismuthfilmen und Bleiinseln auf Silizium(111) untersucht. Um Anregungszeitkonstanten von nur wenigen Picosekunden messen zu können, musste die Zeitauflösung des Experiments verbessert werden. Dazu wurde ein optischer Aufbau in den experimentellen Aufbau implementiert, der die Laserpulsfront des anregenden Laserpulses schrägstellt. Die Zeitauflösung konnte auf etwa 1 ps verbessert werden.

Die Verbesserung der Zeitauflösung ermöglicht es uns, die Anregung des Oberflächen-gitters eines dünnen Bismuthfilms mit der des Volumens zu vergleichen, die bereits mit Transmissionselektronenbeugung (TED) untersucht wurde. Mit beiden Methoden wird aufgrund des Debye-Waller Effektes ein Einbruch der Beugungsintensität beobachtet, aus dem die Anregungszeitkonstante bestimmt werden kann. Auffällig ist, dass die Zeitkonstante für die Oberflächenanregung des dünnen Bismuthfilms mit 12.5 ps etwa 4 mal größer ist als die für Volumenanregung. Die unterschiedlichen Zeitkonstanten können dadurch erklärt werden, dass Volumenmoden durch Elektron-Phonon-Kopplung in 2–4 ps angeregt werden und die Oberflächenmoden mit einer Zeitkonstante von 12.5 ps angeregt werden. Der Einfluss der Volumenmoden an der Oberfläche ist verschwindend gering.

Für die Bleiinseln auf Silizium(111) wurde eine Anregungszeitkonstante von 3.8 ps ermittelt. Aufgrund stärkerer Elektron-Phonon- und Phonon-Phonon-Kopplung als bei Bismuth war eine kürzere Zeitkonstante zu erwarten.

Die üblich bei RHEED angewandte Auswertemethode setzt eine equilibrierte Phononenverteilung. In unserem Fall, unmittelbar nach der Anregung, ist diese Bedingung nicht gegeben. Daher erfolgte eine alternative Auswertung der RHEED-Daten erfolgte analog zu der bei TED-Daten üblichen Auswertung ("TED-Analyse"). Dabei wurde beobachtet, dass die mit dieser Methode ermittelten Zeitkonstanten mit steigendem Intensitätseinbruch kürzer wurden. Dieses Verhalten wird durch eine Näherung verursacht, die bei der "TED-Analyse" verwendet wird und nur für kleine Intensitätseinbrüche gültig ist. Bei TED-Experimenten sind die Intensitätseinbrüche meist kleiner als 20 %, während bei RHEED-Experimenten auch häufig Einbrüche von 40 % und mehr auftreten. Der Einfluss der Größe des Intensitätseinbruchs auf die Zeitkonstante wurde in dieser Arbeit bestimmt, um den Bereich zu ermitteln, in dem die Näherung gültig ist und die "TED-Analyse" verwendet werden darf. Für Intensitätseinbrüche unter 20 % liegt der Fehler der bestimmten Zeitkonstante unter 10 %. Für größere Intensitätseinbrüche nimmt die Zeitkonstante dramatisch ab und eine andere Auswertemethode muss angewandt werden. Dieses Ergebnis ist für die Auswertung aller zeitaufgelösten Beugungsexperimente wichtig: die üblich angewandte Auswertungsmethode darf nur genutzt werden, wenn die oben genannten Bedingungen erfüllt sind und der Intensitätseinbruch nicht zu groß ist.



---

## Abstract

In this work, the surface lattice excitation of thin bismuth films and lead islands on silicon(111) was studied using time resolved reflection high energy electron diffraction (RHEED). To be able to measure excitation time constants of only a few picoseconds, the temporal resolution of the experiment had to be improved. Therefore, a setup to tilt the laser pulse front of the pump pulse was implemented into the experimental setup. This improved the temporal resolution to approximately 1 ps.

The improvement of the temporal resolution has enabled us to compare the excitation of the surface lattice of thin bismuth films with that of the bulk lattice which was studied before by transmission electron diffraction experiments (TED). Due to the Debye-Waller effect, with both techniques a decrease of diffraction intensity is observed and the time constant for lattice excitation can be determined. Peculiarly, the time constant observed for the surface excitation of the thin bismuth films was found to be 12.5 ps which is around 4 times larger than for bulk lattice excitation. The different time constants can be explained by bulk modes that are excited by electron-phonon coupling in 2 – 4 ps and surface modes that are excited by phonon-phonon coupling with a time constant of 12.5 ps. The influence of the bulk modes at the surface is vanishingly small.

For the lead islands on silicon(111) a time constant of 3.8 ps was found for surface lattice excitation. Due to better electron-phonon and phonon-phonon coupling as compared to bismuth, such a shorter time constant was expected.

The conventional RHEED analysis usually calls for an equilibrated phonon distribution. For our case, immediately after excitation, such equilibrated conditions are not given. Therefore, an alternative analysis of the RHEED data was performed analog to the evaluation of TED data (“TED analysis”). It was observed that with increasing intensity drops, the time constants determined with this analysis become significantly shorter than the excitation time constant mentioned above. This behavior is caused by an approximation that is used in the “TED analysis” and is only valid for small intensity drops. In TED, the intensity drops are mostly smaller than 20 %, while in RHEED oftentimes intensity drops of 40 % and more occur. In this work, the influence of the size of the intensity drop on the time constant was determined in order to find the range in which the approximation is valid and the “TED analysis” may be used. For intensity drops < 20 % the error of the time constant is below 10 %. For larger intensity drops the time constant shortens dramatically and a different method of analysis has to be applied. This result is important for the data analysis of all time resolved diffraction experiments: the commonly used analysis scheme may only be used if the conditions outlined above are given and the intensity drop is not too large.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1. Elektronenbeugung an Oberflächen . . . . .	5
2.1.1. Kristallgitter und reziproker Raum . . . . .	5
2.1.2. Kinematische Beugungstheorie . . . . .	8
2.1.2.1. Beugung an Oberflächen . . . . .	13
2.1.2.2. Thermische Effekte . . . . .	15
2.1.3. Elektronenbeugung . . . . .	18
2.1.3.1. LEED . . . . .	20
2.1.3.2. RHEED . . . . .	22
2.1.3.3. Debye-Waller Effekt . . . . .	24
2.2. Optische Anregung mit fs-Laserpulsen . . . . .	27
2.2.1. Optische Anregung und Thermalisierung des Elektronensystems . . . . .	27
2.2.2. Elektron-Phonon-Kopplung und Zwei-Temperatur-Modell . . . . .	29
<b>3. Experimenteller Aufbau</b>	<b>33</b>
3.1. Vakuumkammer . . . . .	33
3.2. Probenpräparation . . . . .	35
3.3. Pump-Probe-Experiment . . . . .	37
3.4. Laser und optischer Aufbau . . . . .	39
3.5. Elektronenkanone . . . . .	41
3.6. Velocity mismatch . . . . .	42
3.7. Schrägstellung von Laserpulsfronten . . . . .	45
3.7.1. Ausbreitung von 3-dimensionalen Wellenpaketen . . . . .	46
3.7.2. Schrägstellen von Pulsfronten mittels Gitter . . . . .	48

3.7.3.	Aufbau der Schrägstellung . . . . .	51
3.7.4.	Diagnostik . . . . .	55
3.7.5.	Charakterisierung der schräggestellten Pulsfronten mittels der Diagnostik . . . . .	58
3.7.6.	Optimierung des Schrägstellungsaufbaus im RHEED-Experiment . . . . .	59
<b>4.</b>	<b>Materialsysteme</b>	<b>65</b>
4.1.	Silizium . . . . .	65
4.1.1.	Silizium(111)-Oberfläche . . . . .	68
4.2.	Bismuth . . . . .	70
4.2.1.	Zeitaufgelöste Messungen an Bismuthfilmen . . . . .	75
4.2.2.	Bi/Si(111) . . . . .	78
4.2.3.	Präparation . . . . .	78
4.3.	Blei . . . . .	80
4.3.1.	Pb/Si(111) . . . . .	83
4.3.2.	Präparation . . . . .	84
<b>5.</b>	<b>Messungen an Bi/Si(111)</b>	<b>87</b>
5.1.	Beugungsbild und Impulsüberträge . . . . .	87
5.2.	Zeitaufgelöste Messungen . . . . .	90
5.2.1.	Ausführliche Analyse aller Reflexe . . . . .	92
5.2.1.1.	Methode 1: Debye-Waller-Auftragung . . . . .	97
5.2.1.2.	Methode 2: $\tau_{int}(\Delta I)$ -Auftragung . . . . .	100
5.2.1.3.	Gegenüberstellung der Auswertemethoden . . . . .	102
5.2.2.	Fluenzabhängige Messungen . . . . .	103
5.2.3.	Schnelle Volumenmoden an der Oberfläche? . . . . .	108
5.2.4.	Temperaturabhängige Messungen . . . . .	115
5.3.	Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse . . . . .	118
<b>6.</b>	<b>Messungen an Pb/Si(111)</b>	<b>121</b>
6.1.	Beugungsbild und Impulsüberträge . . . . .	121
6.2.	Zeitaufgelöste Messungen . . . . .	122
6.3.	Diskussion der Ergebnisse . . . . .	125
<b>7.</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>127</b>

<b>A. Anhang</b>	<b>133</b>
A.1. Azimutale Drehung der Probe . . . . .	133
A.2. Bestimmung der Anregungsfluenz . . . . .	134
A.3. Faltung mit der Zeitauflösung . . . . .	135
A.3.1. Messungen an Bismuth bei 26 keV . . . . .	136
A.3.2. Messungen an Blei bei 29 keV . . . . .	138





# 1. Einleitung

Seit der Entwicklung von Kurzpulslasern haben sich in der Wissenschaft neue Fragestellungen ergeben: Wie reagiert ein Material auf Laseranregung? Auf welchen Zeitskalen heizt sich dabei das Elektronensystem auf? Wie schnell reagiert das Kristallgitter auf die Anregung? Die Anregung mit ultrakurzen Laserpulsen führt dazu, dass sich die Probe unmittelbar nach der Anregung nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Während sich das Elektronensystem in wenigen hundert Femtosekunden (fs) aufheizt, kann die Anregung des Gitters mehrere Picosekunden (ps) dauern.

Um solche Anregungsprozesse beobachten zu können, werden Experimente mit hoher Zeitauflösung benötigt. Durch die Anrege-Abfrage-Technik (engl. Pump-Probe) in Kombination mit Kurzpulslasern wurde der Zugang zu Prozessen, die auf Zeitskalen von Femtosekunden bis Picosekunden stattfinden, ermöglicht. Bei diesem Verfahren wird eine Probe mit einem Laserpuls angeregt und durch einen zeitlich verzögerten Puls abgefragt. So entsteht eine Momentaufnahme der Probe nach der Anregung. Durch Variieren der zeitlichen Verzögerung des abfragenden Pulses werden viele Momentaufnahmen zu verschiedenen Zeitpunkten nach der Anregung erzeugt. Diese können dann zu einem "Film" zusammengefügt werden. Der abfragende Puls kann dabei je nach Untersuchungsmethode beispielsweise ein weiterer Laserpuls, ein Röntgenpuls oder ein Elektronenpuls sein. Schon Ende der 1970er Jahre wurden erste zeitaufgelöste Reflektivitätsmessungen mit Picosekunden-Zeitauflösung durchgeführt, die Aufschluss über den Verlauf der elektronischen Temperatur lieferten.

Um hingegen das Aufheizen des Gitters, die phononische Anregung, zu beobachten, eignen sich als Untersuchungsmethoden besonders die Röntgenbeugung und die Elektronenbeugung. Mittels Röntgenbeugung können sehr dicke Proben untersucht werden während sich die Elektronenbeugung aufgrund des größeren Streuquerschnittes für die Untersuchung von dünnen Proben oder Oberflächen eignet. Durch den Debye-Waller Effekt liefert das Beugungsbild Rückschlüsse auf die Gittertemperatur. Die meist verbreiteten Beugungsmethoden sind die niederenergetische Elektronenbeugung (LEED = Low Ener-

gy Electron Diffraction), die Reflexionsbeugung hochenergetischer Elektronen (RHEED = Reflection High Energy Electron Diffraction) und die Transmissionselektronenbeugung (TED = Transmission Electron Diffraction). Im Gegensatz zur Transmissionsbeugung, bei der die Probe durchstrahlt wird, werden die Elektronen bei LEED und RHEED an den obersten atomaren Lagen gebeugt, was sie zu sehr oberflächenempfindlichen Untersuchungsmethoden macht. Zur Ermöglichung zeitaufgelöster Beugungsexperimente war die Entwicklung einer Elektronenquelle, die kurze Elektronenpulse liefert, entscheidend. Diesen wichtigen Schritt zu ersten zeitaufgelösten Experimenten machten G. Mourou und S. Williamson 1982 [83]. 1984 erfolgten erste zeitaufgelöste Beugungsexperimente in Transmissionsgeometrie. Das laserinduzierte Schmelzen von Aluminium wurde mit einer Zeitauflösung von 20 – 100 ps beobachtet [112]. Ein erstes zeitaufgelöstes RHEED-Experiment wurde wenige Jahre später von H. E. Elsayed-Ali et al. aufgebaut [2, 28]. Mit einer Zeitauflösung von etwa 200 ps wurden Messungen an Blei-Einkristallen durchgeführt [29].

Vor allem in der Transmissionsbeugung wurden in der Vergangenheit große Fortschritte erzielt. Durch die Erforschung der Dynamik ultrakurzer Elektronenpulse durch B. Siwick und D. Miller gelang der Schritt von Picosekunden- zu Femtosekunden-Zeitauflösung. Sie wiederholten die Experimente von G. Mourou und S. Williamson mit einer Zeitauflösung von 600 fs. Dabei konnte ein Fest-Flüssig-Phasenübergang von Aluminium mit einer Zeitkonstante von 3.5 ps beobachtet werden [101]. In den letzten Jahren wurde immer weiter an der Verbesserung der Zeitauflösung gearbeitet. Dabei werden beispielsweise höhere Elektronenenergien genutzt und die Elektronenpulse werden durch RF-Cavitäten verkürzt. Auch die Verwendung höherer Repetitionsraten und weniger Elektronen pro Puls bis hin zu Einzel-Elektronenpulsen führt zu einer Verbesserung der Zeitauflösung.

Bei der oberflächenempfindlichen Beugungsmethode RHEED reicht eine Elektronenquelle, die kurze Pulse liefert, alleine nicht aus. Der streifende Einfallswinkel der Elektronen, der die Methode so oberflächenempfindlich macht, stellt ein großes Problem für die Zeitauflösung dar. Da die Elektronen einige 10 ps benötigen, um die Probe abzufragen, reicht die Zeitauflösung nicht aus, um Prozesse zu untersuchen, die in wenigen ps stattfinden. P. Baum und A. Zewail gelang es erstmals dieses Problem zu lösen, indem sie die anregende Laserpulsfront so schrägstellten, dass diese mit der selben Geschwindigkeit über die Probe propagiert wie die abfragenden Elektronen [13]. Durch diese Weiterentwicklung ist es möglich, die Anregungsprozesse an Oberflächen zu beobachten, die in wenigen Picosekunden stattfinden. P. Baum und A. Zewail untersuchten den Phasen-

---

übergang von Vanadiumdioxid mit einer Zeitauflösung von etwa 300 fs [12]. Bisher ist das zeitaufgelöste RHEED die einzige oberflächenempfindliche Beugungsmethode, mit der eine Sub-ps-Zeitauflösung erreicht werden konnte. Seit einigen Jahren wird vor allem in der Gruppe von C. Ropers an der Entwicklung eines zeitaufgelösten LEED gearbeitet. Erste Untersuchungen fanden an einem Polymer/Graphen-System in Durchstrahlung mit einer Zeitauflösung von etwa 2 ps statt [39].

Die Möglichkeit, die Anregung von Gitterschwingungen an Oberflächen und im Volumen mittels unterschiedlicher Beugungsmethoden mit Sub-ps-Zeitauflösung zu untersuchen, eröffnet neue Fragestellungen. Bisher war es möglich, die Daten aus der Transmissionsbeugung mit anderen zeitaufgelösten Experimenten zur Untersuchung der elektronischen Anregung zu vergleichen. Es konnte so bestimmt werden, auf welchen Zeitskalen sich das Elektronensystem aufheizt und wie schnell es seine Energie auf das Kristallgitter überträgt. In der Transmissionsbeugung kann jedoch nur die Anregung von Schwingungsmoden im Volumen beobachtet werden. Aber was passiert dabei an der Oberfläche? Werden Oberflächenmoden durch Elektron-Phonon-Kopplung gleichzeitig mit den Volumenmoden angeregt? Oder werden zuerst die Volumenmoden angeregt und die Oberfläche reagiert verzögert? Mehr Aufschluss über diese Fragestellungen kann ein Vergleich von Daten aus zeitaufgelösten TED- und RHEED-Experimenten liefern.



## 2. Grundlagen

In diesem Kapitel werden zunächst die theoretischen Grundlagen der Elektronenbeugung an Oberflächen vorgestellt. Dazu werden im ersten Unterabschnitt das Kristallgitter, Oberflächenrekonstruktionen sowie der reziproke Raum eingeführt. Anschließend wird die kinematische Beugungstheorie behandelt anhand der Herleitung nach E. Conrad [22]. Dabei wird nach allgemeinem Ansatz speziell auf die Beugung an Oberflächen eingegangen. Es werden Ewaldkonstruktionen sowie thermische Effekte erläutert. Im Rahmen der Elektronenbeugung wird auf die oberflächenempfindlichen Methoden LEED und RHEED eingegangen.

Der zweite Teil behandelt die Anregung eines Metalls mittels fs-Laserpulsen. Es werden die elektronische Anregung und die dadurch ausgelösten Prozesse betrachtet, die zu einer Aufheizung des Phononensystems führen.

### 2.1. Elektronenbeugung an Oberflächen

#### 2.1.1. Kristallgitter und reziproker Raum

In der Festkörperphysik wird zwischen amorphen und kristallinen Festkörpern unterschieden. In dieser Arbeit werden die kristallinen Festkörper betrachtet, die sich durch ihre periodische Struktur auszeichnen. Aufgrund ihrer Periodizität sind diese besonders gut für Beugungsexperimente geeignet.

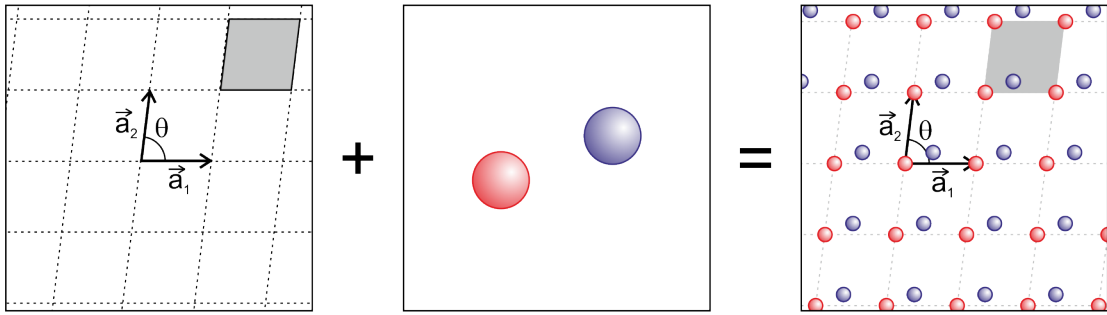
Das Kristallgitter lässt sich wie in Abbildung 2.1 dargestellt mit Hilfe von Basis und Gittervektoren beschreiben. Die Basis kann sich aus mehreren Atomen zusammensetzen oder auch aus einem einzelnen Atom bestehen. Die Gittervektoren  $\vec{a}_i$  spannen das Kristallgitter auf. Für den sogenannten Translationsvektor  $\vec{T}$  gilt:

$$\vec{T} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3, \quad (2.1)$$

wobei  $n_i$  natürliche Zahlen sind. Der Translationsvektor zeichnet sich dadurch aus, dass in einem periodischen Gitter ein beliebiger Ort  $\vec{x}$  und ein um  $\vec{T}$  verschobener Ort  $\vec{x} + \vec{T}$  gleichwertig sind.

Die Oberfläche eines Festkörpers lässt sich analog dazu als zweidimensionales Gitter beschreiben, das von zwei Vektoren aufgespannt wird. Der Translationsvektor ist dann:

$$\vec{T} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2. \quad (2.2)$$



**Abbildung 2.1.:** Links ist das von den Gittervektoren  $\vec{a}_1$  und  $\vec{a}_2$  aufgespannte Gitter dargestellt. Die Basis, bestehend aus zwei Atomen, ist in der Mitte dargestellt. Aus beiden resultiert das rechts gezeigte Kristallgitter. Die Abbildung ist angelehnt an [65, 79].

An der Oberfläche können die Atome auf verschiedene Weisen angeordnet sein. Es kann zum einen die Struktur, des Kristalls beibehalten sein, zum anderen können sich auch Überstrukturen bilden. Es gibt verschiedene Notationen, die die Rekonstruktion der Oberflächenatome beschreiben. Oft wird die Notation nach Wood [114] verwendet. Dabei wird das Verhältnis von Gittervektor des Kristallgitters  $\vec{a}_i$  zu dem Basisvektor der Überstruktur  $\vec{c}_i$  gebildet:

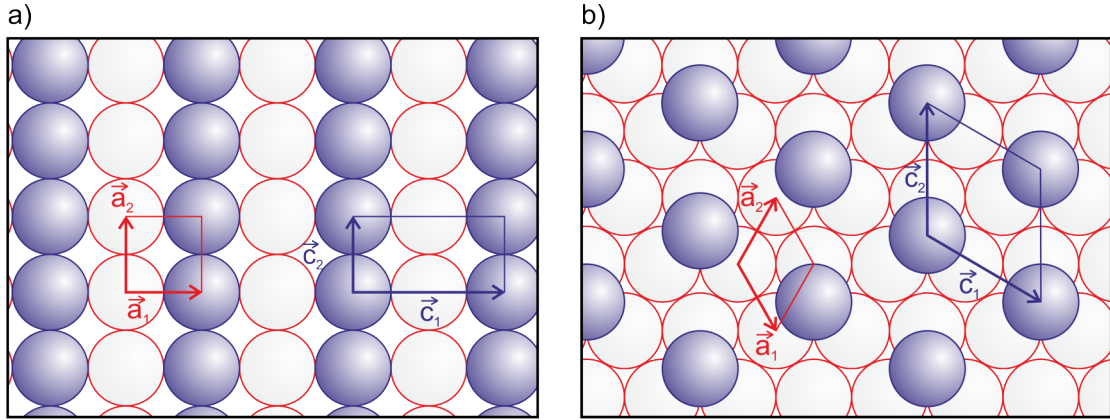
$$\kappa \left( \frac{|\vec{c}_1|}{|\vec{a}_1|} \times \frac{|\vec{c}_2|}{|\vec{a}_2|} \right) R\alpha. \quad (2.3)$$

$\kappa$  gibt an, ob es sich bei dieser Rekonstruktion um ein primitives (p) oder zentriertes (c) Gitter handelt.  $R$  steht für Rotation und  $\alpha$  gibt den Rotationswinkel zwischen Kristallgitter und Oberflächenrekonstruktion an. Ist  $\alpha = 0^\circ$ , so wird dies in der Notation weggelassen. Unterscheidet sich der Winkel zwischen  $\vec{c}_1$  und  $\vec{c}_2$  von dem zwischen  $\vec{a}_1$  und  $\vec{a}_2$ , so ist diese Notation nicht zulässig. Eine weitere Möglichkeit, Oberflächenrekon-

strukturen zu beschreiben ist die Matrixnotation nach Park und Madden [90]:

$$\begin{pmatrix} \vec{c}_1 \\ \vec{c}_2 \end{pmatrix} = \mathbf{P} \begin{pmatrix} \vec{a}_1 \\ \vec{a}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} P_{11} & P_{12} \\ P_{21} & P_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a}_1 \\ \vec{a}_2 \end{pmatrix}. \quad (2.4)$$

Dabei beschreibt die Matrix  $\mathbf{P}$  den Zusammenhang zwischen den Vektoren des Kristallgitters  $\vec{a}_i$  und des Oberflächengitters  $\vec{c}_i$ . Der Winkel zwischen den jeweiligen Gittervektoren muss bei dieser Beschreibung nicht identisch sein. Beispiele für Rekonstruktionen sind in Abbildung 2.2 dargestellt.



**Abbildung 2.2.:** Oberflächenrekonstruktionen [65, 79]: a)  $(2 \times 1)$ -Rekonstruktion auf einem kubischen Kristallgitter, b)  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30$ -Rekonstruktion auf einem hexagonalen Kristallgitter.

Für die Beugung ist die Einführung des reziproken Gitters hilfreich. Das reziproke Gitter ist die Fouriertransformation des Kristallgitters im Realraum. Die Vektoren, die das reziproke Gitter aufspannen, sind definiert durch

$$\vec{a}_i \cdot \vec{g}_j = 2\pi\delta_{ij} \quad (2.5)$$

bzw. durch

$$\vec{g}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad (2.6)$$

und zyklische Vertauschungen. Analog zum Gitter im Realraum lässt sich das reziproke

Gitter beschreiben durch

$$\vec{G} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3. \quad (2.7)$$

Dabei ist  $\vec{G}$  der Translationsvektor des reziproken Gitters.  $h$ ,  $k$  und  $l$  sind natürliche Zahlen.

### 2.1.2. Kinematische Beugungstheorie

Bei der kinematischen Näherung wird nur Einfachstreuung berücksichtigt. Röntgen- und Neutronenbeugung können durch diese gut beschrieben werden. Im Falle von Elektronen ist der Streuquerschnitt größer und somit auch die Wahrscheinlichkeit für Mehrfachstreuung höher. Mehrfachstreuung wird nur in der dynamischen Beugungstheorie berücksichtigt. Das Auftreten von Beugungsreflexen kann aber auch im Falle der Elektronenbeugung mit der kinematischen Näherung vorhergesagt werden. Im Folgenden wird die Herleitung nach E. Conrad [22] vorgestellt.

Es wird eine ebene Welle mit der Wellenlänge  $\lambda$  betrachtet, die auf einen Streuer trifft, wobei eine sphärische Welle erzeugt wird, wie in Abbildung 2.3 dargestellt.  $\vec{k}_i$  und  $\vec{k}_f$  sind die Wellenvektoren der einfallenden bzw. gestreuten Welle. Der Impuls bleibt dabei erhalten und es gilt  $|\vec{k}_i| = |\vec{k}_f| = \frac{2\pi}{\lambda}$ . An einem Ort im Abstand  $D$  vom Streuer ist die Amplitude der Welle gegeben durch

$$\psi = \frac{f(\vec{k}_i, \vec{k}_f)}{D} e^{ik_f D}. \quad (2.8)$$

Dabei ist  $f(\vec{k}_i, \vec{k}_f)$  der Formfaktor:

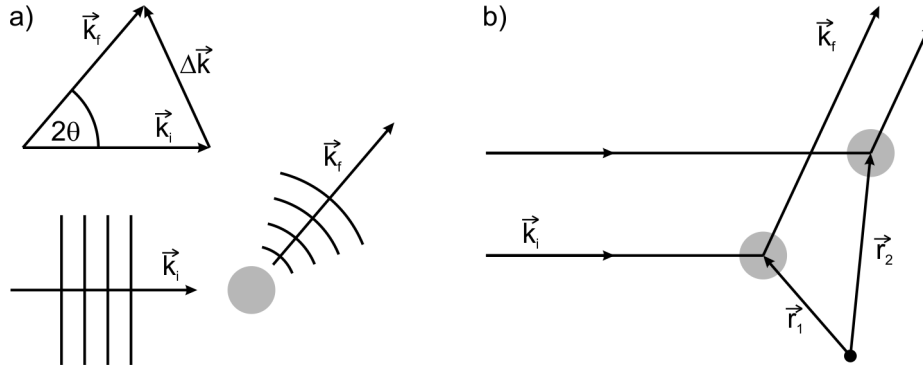
$$f(\vec{k}_i, \vec{k}_f) \propto \int e^{-i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} V(\vec{r}) \psi(\vec{k}_f \cdot \vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.9)$$

$V$  ist das Potential aller Streuer des Systems. Bei schwacher Wechselwirkung können zwei Annahmen gemacht werden. Es wird Einfachstreuung betrachtet, was dazu führt, dass  $f(k_i, k_f)$  aus dem Potential eines einzelnen Streuers bestimmt werden kann. Außerdem wird angenommen, dass die auslaufende Welle ebenfalls eine ebene Welle ist (Bornsche Näherung [16]). In diesem Fall hängt der Formfaktor nur von der Differenz der Wellenvektoren ab:



$$\Delta \vec{k} = \vec{k}_f - \vec{k}_i \quad \text{bzw.} \quad |\Delta \vec{k}| = |\vec{k}(E)| \cdot \sin(2\theta/2) . \quad (2.10)$$

Mit den Näherungen wird  $f(\vec{k}_i, \vec{k}_f)$  vereinfacht zu  $f(E, 2\theta)$ .



**Abbildung 2.3.:** a) Eine ebene Welle mit Wellenvektor  $\vec{k}_i$  trifft auf ein streuendes Objekt. Die gestreute sphärische Welle hat den Wellenvektor  $\vec{k}_f$ . Der Impulsübertrag ist  $\Delta \vec{k} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$ . b) Streuung einer ebenen Welle an zwei Streuern. Die Abbildung ist angelehnt an [22].

Es werden nun zwei Streuer betrachtet, die sich an den Orten  $\vec{r}_1$  und  $\vec{r}_2$  befinden. Die Amplitude im Abstand  $D$  ergibt sich zu

$$A = \psi_1 + \psi_2 = \frac{f}{D} \cdot e^{ik_f D} \cdot \left( e^{i\vec{k}_f \cdot \vec{r}_2} + e^{i\vec{k}_f \cdot \vec{r}_1 + i\vec{k}_i \cdot (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)} \right) . \quad (2.11)$$

Die Intensität ist dann

$$I = A \cdot A^* = I_0 f^2 \sum_{i,j=1}^2 e^{i\Delta \vec{k} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)} , \quad (2.12)$$

wobei  $I_0$  die Intensität der einfallenden Welle ist.

Die Erweiterung auf  $N$  Streuer liefert in der kinematischen Näherung die Amplitude [38, 56]

$$A = A_0 \cdot \sum_{i=0}^{N-1} f_i(E, 2\theta) \cdot e^{i\Delta \vec{k} \cdot \vec{r}_i} \quad (2.13)$$

und eine Intensität von

$$I(\Delta \vec{k}) = I_0 \sum_{i,j=0}^{N-1} f_i(E, 2\theta) \cdot f_j^*(E, 2\theta) \cdot e^{i\Delta \vec{k} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)} . \quad (2.14)$$

Die Positionen der Streuer sind bei Beugung an einem Kristallgitter durch die Atompositionen gegeben:

$$\vec{r}_i = \underbrace{h_i \vec{a}_1 + k_i \vec{a}_2 + l_i \vec{a}_3}_{\vec{R}_i(hkl)} + \underbrace{u_m \vec{a}_1 + v_m \vec{a}_2 + w_m \vec{a}_3}_{\vec{\rho}_m} , \quad (2.15)$$

wobei durch den ersten Teil die Position der  $i$ -ten Einheitszelle  $\vec{R}_i(hkl)$  gegeben ist und durch den zweiten Teil  $\vec{\rho}_m$  die Position des  $m$ -ten Basisatoms innerhalb der Einheitszelle beschrieben wird. Einsetzen in Gleichung 2.13 liefert:

$$A(\Delta \vec{k}) = \left[ \sum_{m=0}^{M-1} f_m(E, 2\theta) \cdot e^{i\Delta \vec{k} \cdot \vec{\rho}_m} \right] \cdot \sum_{i=0}^{N-1} e^{i\Delta \vec{k} \cdot \vec{R}_i} . \quad (2.16)$$

Der erste Term, der Kristall-Form-Faktor  $\left| F(E, 2\theta, \Delta \vec{k}) \right|^2$ , beinhaltet die Streuamplitude aller Atome einer Einheitszelle. Die Intensität ist

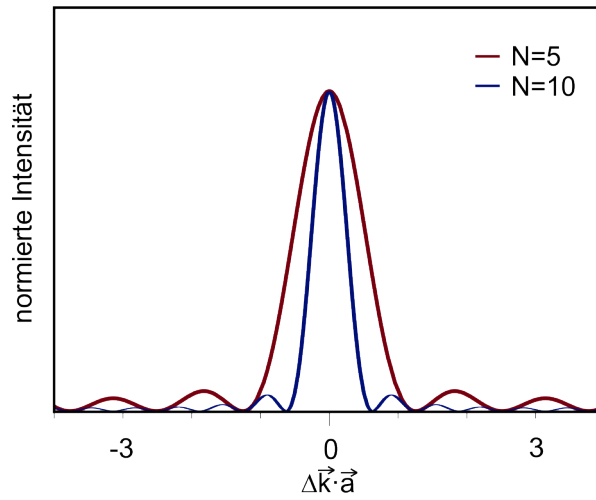
$$I(\Delta \vec{k}) = \left| F(E, 2\theta, \Delta \vec{k}) \right|^2 \sum_{i,j=0}^{N-1} e^{i\Delta \vec{k} \cdot (\vec{R}_i - \vec{R}_j)} = \left| F(E, 2\theta, \Delta \vec{k}) \right|^2 \mathfrak{J}(\Delta \vec{k}) , \quad (2.17)$$

mit der Interferenzfunktion  $\mathfrak{J}(\Delta \vec{k})$ . Für ein orthogonales Bravaisgitter, das in drei Raumrichtungen über  $N_1 \cdot N_2 \cdot N_3$  Einheitszellen ausgebreitet ist, kann die Interferenzfunktion  $\mathfrak{J}(\Delta \vec{k})$  ausgewertet werden, indem der folgende Zusammenhang ausgenutzt wird:

$$\sum_{n=0}^{N-1} x^n = \frac{1 - x^N}{1 - x} . \quad (2.18)$$

Für  $\mathfrak{J}(\Delta \vec{k})$  erhält man damit:

$$\begin{aligned}
 \mathfrak{I}(\Delta \vec{k}) &= \sum_{h_i, h_j=0}^{N_1-1} e^{i\Delta \vec{k} \cdot \vec{a}_1(h_i-h_j)} \sum_{k_i, k_j=0}^{N_2-1} e^{i\Delta \vec{k} \cdot \vec{a}_2(k_i-k_j)} \sum_{l_i, l_j=0}^{N_3-1} e^{i\Delta \vec{k} \cdot \vec{a}_3(l_i-l_j)} \\
 &= \frac{\sin^2\left(\frac{1}{2}N_1\Delta \vec{k} \cdot \vec{a}_1\right)}{\sin^2\left(\frac{1}{2}\Delta \vec{k} \cdot \vec{a}_1\right)} \cdot \frac{\sin^2\left(\frac{1}{2}N_2\Delta \vec{k} \cdot \vec{a}_2\right)}{\sin^2\left(\frac{1}{2}\Delta \vec{k} \cdot \vec{a}_2\right)} \cdot \frac{\sin^2\left(\frac{1}{2}N_3\Delta \vec{k} \cdot \vec{a}_3\right)}{\sin^2\left(\frac{1}{2}\Delta \vec{k} \cdot \vec{a}_3\right)}. \quad (2.19)
 \end{aligned}$$



**Abbildung 2.4.:** Die Interferenzfunktion für den eindimensionalen Fall ist aufgetragen als Funktion von  $\Delta \vec{k} \cdot \vec{a}$  für 5 (rot) bzw. 10 (blau) Einheitszellen. Die Intensität ist hier normiert dargestellt. Ohne Normierung ist die Intensität für  $N = 10$  um den Faktor 4 erhöht im Vergleich zu  $N = 5$ .

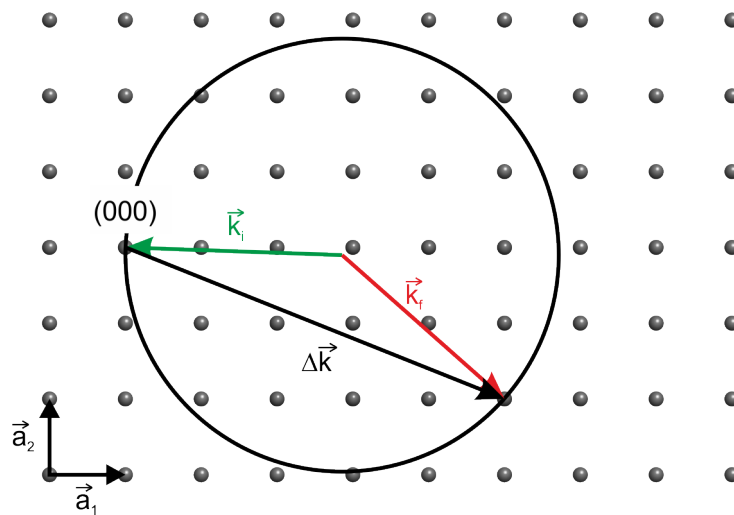
In Abb. 2.4 ist die Intensität in einer Raumrichtung aufgetragen. Die  $\sin^2$ -Funktion liefert für  $\Delta \vec{k} \cdot \vec{a} = 2\pi n$  scharfe Maxima, deren Intensität mit  $N^2$  ansteigt, während die Halbwertsbreite proportional zu  $1/N$  ist. Für  $N \rightarrow \infty$ , also einen unendlich ausgedehnten Kristall, wird die Interferenzfunktion zu einem Produkt aus Delta-Funktionen:

$$\mathfrak{I}(\Delta \vec{k}) = \delta(\Delta \vec{k}_x \cdot \vec{a}_1 - 2\pi h) \delta(\Delta \vec{k}_y \cdot \vec{a}_2 - 2\pi k) \delta(\Delta \vec{k}_z \cdot \vec{a}_3 - 2\pi l). \quad (2.20)$$

Beugungsintensität ist nur vorhanden, wenn der Impulsübertragsvektor  $\Delta \vec{k}$  einem reziproken Gittervektor  $\vec{G}_{hkl}$  entspricht:

$$\Delta \vec{k} = \vec{k}_i - \vec{k}_f = \vec{G}_{hkl}. \quad (2.21)$$

Diese Bedingung ist als Laue-Bedingung bekannt und kann durch die Ewald-Konstruktion veranschaulicht werden, wie in Abb. 2.5 dargestellt. Der einfallende Wellenvektor  $\vec{k}_i$  wird in das reziproke Gitter so eingezeichnet, dass die Spitze auf einen reziproken Gitterpunkt zeigt. Um den Ausgangspunkt des Vektors wird eine Kugel mit dem Radius  $k_i$  eingezeichnet, die sogenannte Ewaldkugel. Die Laue-Bedingung  $\Delta \vec{k} = \vec{G}_{hkl}$  ist erfüllt, wo die Ewaldkugel einen reziproken Gitterpunkt schneidet. Die Beugungsintensität ist nur vorhanden, wenn die Laue-Bedingung erfüllt ist und hängt zusätzlich aber noch von dem Kristall-Struktur-Faktor  $|F(E, 2\theta, \Delta \vec{k})|^2$  ab.



**Abbildung 2.5.:** Ewald-Konstruktion [65]. Der Wellenvektor der einfallenden Welle  $\vec{k}_i$  (grün) zeigt auf einen reziproken Gitterpunkt und legt den Ursprung des reziproken Gitters fest. Um seinen Ausgangspunkt wird die Ewaldkugel mit dem Radius  $k_i$  eingezeichnet. Wo die Ewaldkugel einen reziproken Gitterpunkt schneidet, ist die Beugungsbedingung erfüllt.  $\vec{k}_f$  (rot) zeigt auf diesen Punkt und  $\Delta \vec{k}$  entspricht einem reziproken Gittervektor.

### 2.1.2.1. Beugung an Oberflächen

Nachdem im vorigen Abschnitt die Beugung an einem unendlich ausgedehnten Kristall behandelt wurde, wird nun die Beugung an der Oberfläche betrachtet. Dabei kann die Oberfläche entweder eine perfekte Fortsetzung des Kristallgitters sein oder sie kann eine andere Rekonstruktion aufweisen. Weiterhin wird angenommen, dass die kinetische Näherung für die Elektronen, die in den Kristall eindringen, gültig ist.

Es wird die elastische mittlere freie Weglänge  $\Lambda$  eingeführt, die die Abschwächung durch elastische und inelastische Prozesse berücksichtigt. Sie ist definiert über

$$I(x) = I_0 \exp\left(-\frac{x}{\Lambda}\right), \quad (2.22)$$

wobei  $I$  die Intensität ist, die von dem durch den Kristall zurückgelegten Weg der Elektronen  $x$  abhängt.  $I_0$  ist die eingestrahlte Intensität. Diese Abschwächung führt dazu, dass der Beitrag zur Beugungsintensität davon abhängt, wie tief die Elektronen in den Festkörper eindringen und an welcher Lage der Streuprozess stattfindet. Angenommen der Einfallswinkel sei  $\theta_i$  und der Ausfallswinkel  $\theta_f$ , dann ist das Verhältnis vom Beitrag der  $n$ -ten und der  $(n+1)$ -ten Lage

$$\alpha \equiv \frac{A_{n+1}}{A_n} = \exp\left(-\frac{c}{\Lambda} \left(\frac{1}{\cos(\theta_i)} + \frac{1}{\cos(\theta_f)}\right)\right), \quad (2.23)$$

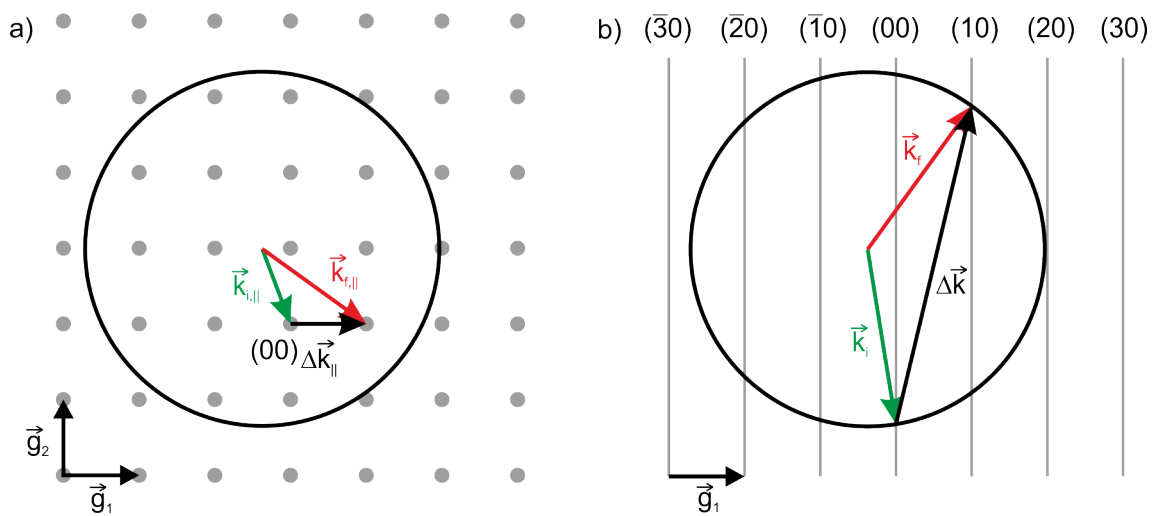
mit der Gitterkonstanten  $c$  senkrecht zur Oberfläche. Analog zur Beugung am dreidimensionalen Kristallgitter kann nun die Intensität für die Beugung an der Oberfläche bestimmt werden. Die Basisvektoren der Oberfläche seien  $\vec{a}_1$  und  $\vec{a}_2$  und der Kristall-Struktur-Faktor wird als 1 angenommen. Die Intensität ist:

$$I(\Delta \vec{k}) = \frac{\sin^2\left(\frac{1}{2}N_1\Delta \vec{k} \cdot \vec{a}_1\right)}{\sin^2\left(\frac{1}{2}\Delta \vec{k} \cdot \vec{a}_1\right)} \cdot \frac{\sin^2\left(\frac{1}{2}N_2\Delta \vec{k} \cdot \vec{a}_2\right)}{\sin^2\left(\frac{1}{2}\Delta \vec{k} \cdot \vec{a}_2\right)} \cdot \frac{1 + \alpha^{2N_z} - 2\alpha^{N_z} \cos(N_z \Delta k_z c)}{1 + \alpha^2 - 2\alpha \cos(\Delta k_z c)}. \quad (2.24)$$

Im Falle  $\alpha = 0$  trägt nur die erste Lage zur Beugungsintensität bei. Wie im dreidimensionalen Fall lässt sich für  $N_1, N_2 \rightarrow \infty$  für den Impulsübertrag parallel zur Oberfläche  $\Delta \vec{k}_{\parallel}$  die Bedingung

$$\Delta \vec{k}_{\parallel} = \vec{G}_{hk} \quad (2.25)$$

aufstellen. Durch den Symmetriebruch an der Oberfläche, besteht das reziproke Gitter nun nicht mehr aus Punkten sondern aus Stangen, die senkrecht auf der Oberfläche stehen. Wird nur eine einzelne Lage ( $\alpha = 0$ ) betrachtet, so ist die Intensität auf der Stange konstant. Ist  $\alpha > 0$ , so können mehrere Lagen zur Beugungsintensität beitragen und die Intensität entlang der Stangen ist moduliert.



**Abbildung 2.6.:** Ewald-Konstruktion für Beugung an Oberflächen [65, 80]. a) Draufsicht: Die Stangen senkrecht zur Oberfläche sind als Punkte des zweidimensionalen reziproken Oberflächengitters eingezeichnet. Die auf die Oberfläche projizierten Vektoren  $\vec{k}_{i,\parallel}$  und  $\vec{k}_{f,\parallel}$  der einfallenden und der gebeugten Welle sind so eingezeichnet, dass sie die Beugungsbedingung aus Gleichung 2.25 erfüllen. Der parallele Impulsübertrag ist  $\Delta \vec{k}_{\parallel}$ . b) Seitenansicht: Die Beugungsbedingung erfüllt ist dort erfüllt, wo die Gitterstangen die Ewaldkugel schneiden. Alle Punkte, die sich in a) innerhalb der eingezeichneten Ewaldkugel befinden, erfüllen die Beugungsbedingung, da jeder Punkt eine Gitterstange senkrecht zur Zeichenebene ist, die die Ewaldkugel schneidet.

Die Bedingung für Intensitätsmaxima lässt sich auch im Falle von Oberflächenbeugung mittels Ewald-Konstruktion veranschaulichen, wie in Abb. 2.6 gezeigt. Es sind Seitenansicht und Draufsicht dargestellt. In der Seitenansicht ist zu sehen, dass der einfallende Wellenvektor  $\vec{k}_i$  auf einer Stange endet. Dieser Punkt ist der Ursprung des reziproken

Gitters und die Stange wird als (00)-Stange bezeichnet. Um den Ursprung von  $\vec{k}_i$  wird die Ewaldkugel mit dem Radius  $k_i$  eingezeichnet. Wo die Stangen die Ewaldkugel schneiden, ist Beugungsintensität zu beobachten. Da alle Stangen, die sich innerhalb der Ewaldkugel befinden, diese schneiden, lässt sich die Bedingung für Intensitätsmaxima auf den Impulsübertrag parallel zur Oberfläche reduzieren. In der Draufsicht ist dies dargestellt. Ist die Oberfläche rekonstruiert, so entsteht eine zusätzliche Periodizität. Es gibt zusätzliche Gitterstangen, welche ausschließlich Informationen der obersten Lage enthalten und somit nicht moduliert sind.

### 2.1.2.2. Thermische Effekte

Bisher wurde ein statisches Kristallgitter betrachtet. Da die Atome jedoch abhängig von der Temperatur um ihre Ruheposition schwingen, muss dies berücksichtigt werden. Dazu wird nun die Position des  $i$ -ten Atoms durch den Vektor  $\vec{r}_i + \vec{u}_i$  beschrieben. Dabei ist  $\vec{u}_i$  die zeitabhängige Auslenkung aus der Ruhelage. Um die zeitabhängige Verteilung der Atome behandeln zu können, wird angenommen, dass die Wechselwirkungszeit der einfallenden Welle und der Atome kurz im Vergleich mit einer typischen Schwingungsfrequenz ist. Das Gitter kann dann während eines einzelnen Streuereignisses als "eingefroren" betrachtet werden. Die Beugungsintensität wird durch Mitteln von  $I(\Delta \vec{k})$  über viele Streuereignisse und mögliche Atomauslenkungen  $\vec{u}_i$  bestimmt.

Unter der Annahme, dass  $f = 1$  ist, erhält man für  $N$  Streuer durch Einsetzen in Gleichung 2.12 und Mitteln die mittlere Intensität

$$I_{avg}(\Delta \vec{k}) = \sum_{i,j=0}^{N-1} e^{i\Delta \vec{k} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \cdot \left\langle e^{i\Delta \vec{k} \cdot (\vec{u}_i - \vec{u}_j)} \right\rangle. \quad (2.26)$$

Der erste Teil beschreibt dabei die Intensitätsverteilung für  $T = 0$  K. Entwickeln des zweiten Teils liefert

$$\begin{aligned} \left\langle e^{i\Delta \vec{k} \cdot (\vec{u}_i - \vec{u}_j)} \right\rangle &= \left\langle 1 + i\Delta \vec{k} \cdot (\vec{u}_i - \vec{u}_j) - \frac{1}{2!} (\Delta \vec{k} \cdot (\vec{u}_i - \vec{u}_j))^2 \right. \\ &\quad \left. - \frac{i}{3!} (\Delta \vec{k} \cdot (\vec{u}_i - \vec{u}_j))^3 + \dots \right\rangle \\ &= e^{-\frac{1}{2} \langle (\Delta \vec{k} \cdot (\vec{u}_i - \vec{u}_j))^2 \rangle}. \end{aligned} \quad (2.27)$$

Die ungeraden Terme verschwinden, da sie im zeitlichen Mittel null sind. Die Auslenkung der einzelnen Atome kann als Summe über die Schwingungsmoden beschrieben werden. Die Schwingungsmoden an Oberfläche und im Volumen unterscheiden sich, qualitativ haben sie aber den gleichen Einfluss auf die Beugungsintensität [78]. Da Volumenmoden an der Oberfläche abgeschwächt werden, sind hier nur die Oberflächenmoden berücksichtigt [77]:

$$\vec{U}_{q\kappa i} = \sum_{q\kappa} U_{q\kappa} \vec{e}_{q\kappa} \cdot \sin(\vec{q} \cdot \vec{r}_i + \omega_{q\kappa} t + \delta_{q\kappa}) \exp(-\varepsilon |q| n_i c). \quad (2.28)$$

Dabei ist  $\kappa$  eine der Polarisationsrichtungen senkrecht zur Oberfläche mit zugehörigem Polarisationsvektor  $\vec{e}_{q\kappa}$ ,  $\vec{q}$  ist der Impuls des Phonons.  $U_{q\kappa}$  ist die Amplitude der  $q\kappa$ -ten Mode,  $\omega_{q\kappa}$  und  $\delta_{q\kappa}$  sind Frequenz und Phase dieser Mode.  $c$  ist der Lagenabstand und  $n_i$  die Lagennummer in der sich das  $i$ -te Atom befindet.  $\varepsilon$  beschreibt die Abschwächung des Oberflächenphonons zum Volumen hin. Durch Einsetzen und Umformen ergibt sich für die Intensität

$$I(\Delta \vec{k}) = \underbrace{I_0(\Delta \vec{k}) \cdot e^{-2M}}_{\text{Null-Phononen-Beitrag}} + \underbrace{e^{-2M} \cdot \sum_{q\kappa} \langle U_{q\kappa}^2 \rangle (\Delta \vec{k} \cdot \vec{e}_{q\kappa})^2 \cdot I_0(\Delta \vec{k} \pm \vec{q})}_{\text{Ein-Phononen-Beitrag}} + \dots \quad (2.29)$$

mit

$$I_0(\Delta \vec{k}) = \sum_{i,j=0}^{N-1} e^{i\Delta \vec{k} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \quad (2.30)$$

und dem Debye-Waller-Exponenten

$$2M = \sum_{q\kappa} \langle U_{q\kappa}^2 \rangle (\Delta \vec{k} \cdot \vec{e}_{q\kappa})^2. \quad (2.31)$$

In erster Näherung führen die Schwingungen der Atome zu einer Verringerung der Beugungsintensität um einen Faktor proportional zu  $\exp(-\text{konst} \cdot T)$  (erster Term in Gleichung 2.29), ohne dass sich dabei die Form der Intensitätsmaxima verändert. Die unkorrelierten Schwingungen lassen sich als Punktdefekte betrachten. Die Gesamtzahl der



Streuer bleibt erhalten. Da die Breite der Intensitätsmaxima proportional zu  $1/N$  ist, bleibt diese gleich.

Der zweite Term in Gleichung 2.29 ist der Beitrag zur Beugungsintensität von Streuprozessen, bei denen ein einzelnes Phonon erzeugt oder vernichtet wurde. Aus dem Gleichverteilungssatz ergibt sich für die mittlere quadratische Amplitude eines Oberflächenphonons

$$\langle U_{q\kappa}^2 \rangle = \frac{k_B T \cdot 2\epsilon c}{m N' c_{q\kappa}^2 q}. \quad (2.32)$$

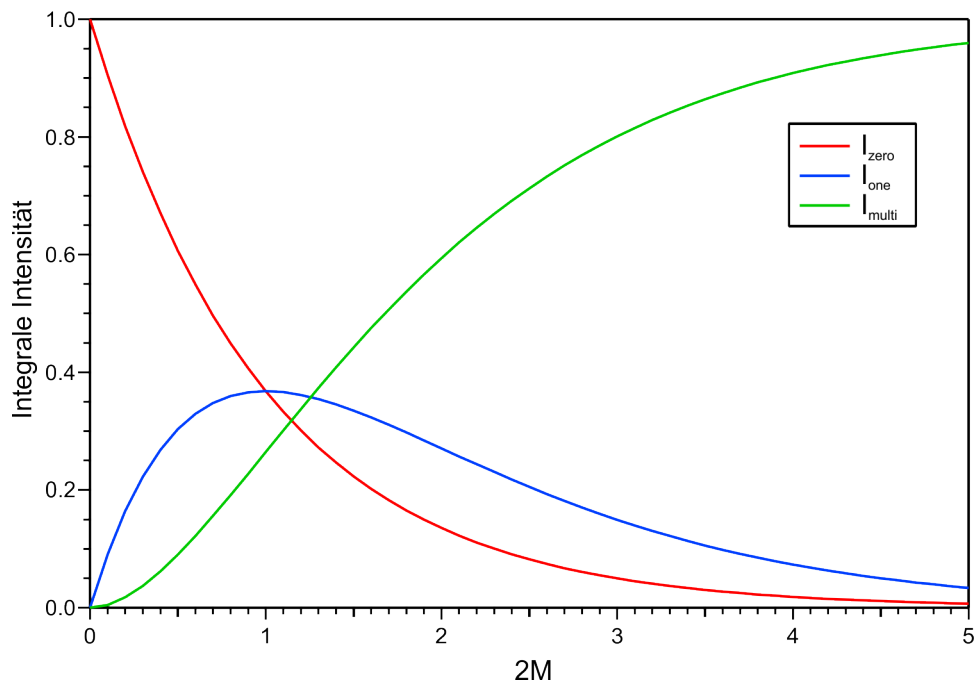
$N'$  ist die Zahl der Atome in der Ebene und  $c$  ist der Ebenenabstand. Eine Dispersionsrelation der Oberflächenphononen von  $\omega_{q\kappa} = q c_{q\kappa}$  wird angenommen mit einer Schallgeschwindigkeit  $c_{q\kappa}$  der  $q\kappa$ -ten Mode.

Zur Vereinfachung wird nun die Beugungsintensität  $I_0$  des statischen Gitters als Delta-Funktion angenommen:  $I_0 = \delta(\Delta \vec{k} - \vec{G}_{\parallel})$ . Einsetzen von Gleichung 2.32 in Gleichung 2.29 liefert dann unter der Annahme einer isotropen Oberfläche der Fläche  $F$ :

$$I(\Delta \vec{k}) = e^{-2M} \delta(\Delta \vec{k} - \vec{G}_{\parallel}) + e^{-2M} \frac{k_B T \Delta k^2 F \epsilon c}{m \pi^2 N' c_{q\kappa}^2 |G_{\parallel} - Q_{\parallel}|}. \quad (2.33)$$

Es gibt einen zusätzlichen Term proportional zu  $\Delta k^2 T \exp(-2M)$ . Dabei handelt es sich um den Ein-Phononen-Beitrag. Dieser verbreitert das Intensitätsprofil durch einen Beitrag, der mit  $1/\Delta k_{\parallel}$  abfällt. Die Form dieses Abfalls ist temperaturunabhängig. Von der Temperatur hängt jedoch die Rate von Null- und Ein-Phononen-Beiträgen ab. Zusätzlich gibt es Multi-Phononen-Beiträge, die zum Untergrund des Beugungsbildes beitragen. Insgesamt kann der relative Anteil der inelastischen Beiträge aus dem Debye-Waller-Faktor abgeschätzt werden. Barnes et al. [9] haben die in eine Brillouin-Zone gestreute Intensität für Null-, Ein- und Multi-Phononen-Beiträge abgeschätzt. Normiert auf die Gesamtintensität ergeben sich folgende Beiträge [9]:

$$\begin{aligned} \text{Null-Phononen-Beitrag: } I_{zero}(2M) &= e^{-2M} \\ \text{Ein-Phononen-Beitrag: } I_{one}(2M) &= 2M e^{-2M} \\ \text{Multi-Phononen-Beitrag: } I_{multi}(2M) &= e^{-2M} \cdot (e^{2M} - 1 - 2M). \end{aligned} \quad (2.34)$$



**Abbildung 2.7.:** Null-, Ein- und Multi-Phononen-Beiträge zur integralen Intensität. Für kleine Werte von  $2M$  dominiert der Null-Phononen-Beitrag. Der Multi-Phononen-Beitrag steigt mit  $2M$  an. Der Ein-Phononen-Beitrag hat den maximalen Anteil bei  $2M = 1$ . Die Kurven wurden berechnet mit Gleichung 2.34 [9].

Die drei Beiträge sind in Abbildung 2.7 dargestellt. Der Ein-Phononen-Beitrag wird für  $2M = 1$  maximal. Für kleine Werte von  $2M$  dominiert der Null-Phononen-Beitrag während bei großen Werten der Multi-Phononen-Beitrag dominiert.

### 2.1.3. Elektronenbeugung

Elektronenbeugung ist eine der ältesten aber immer noch hochaktuellen Methoden zur Untersuchung von Oberflächen. Die ersten Experimente wurden 1927 von C. Davisson und L. H. Germer durchgeführt [24]. Sie konnten damit das 1924 von L. de Broglie aufgestellte Postulat [25] bestätigen, wofür er 1929 den Nobelpreis erhielt. Dieses besagt, dass sich Teilchen mit einem Impuls eine Wellenlänge zuordnen lässt. 1937 wurden C. Davisson und L. H. Germer für den experimentellen Beweis ebenfalls mit dem Nobelpreis ausgezeichnet.

Nach L. de Broglie gilt zwischen Impuls eines Teilchens und dessen Wellenlänge der Zusammenhang

$$\lambda = \frac{h}{p}, \quad (2.35)$$

wobei  $p$  der Impuls und  $h$  das Planck'sche Wirkungsquantum ist. Mit dem Impuls, gegeben durch die Beziehung

$$p = \sqrt{2mE} \quad (2.36)$$

ergibt sich eine Wellenlänge von

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE}}, \quad (2.37)$$

mit der Masse  $m$  und der Energie  $E$  des Teilchens. Für Elektronen ist die Wellenlänge in Å danach gegeben durch:

$$\lambda_e[\text{Å}] = \sqrt{\frac{150.4}{E[\text{eV}]}}, \quad (2.38)$$

Die Wellenlänge von Elektronen liegt in der Größenordnung von Å. Elektronen sind somit geeignet für die Beugung an Kristallgittern, da die Wellenlänge in der Größenordnung der Gitterkonstanten liegt.

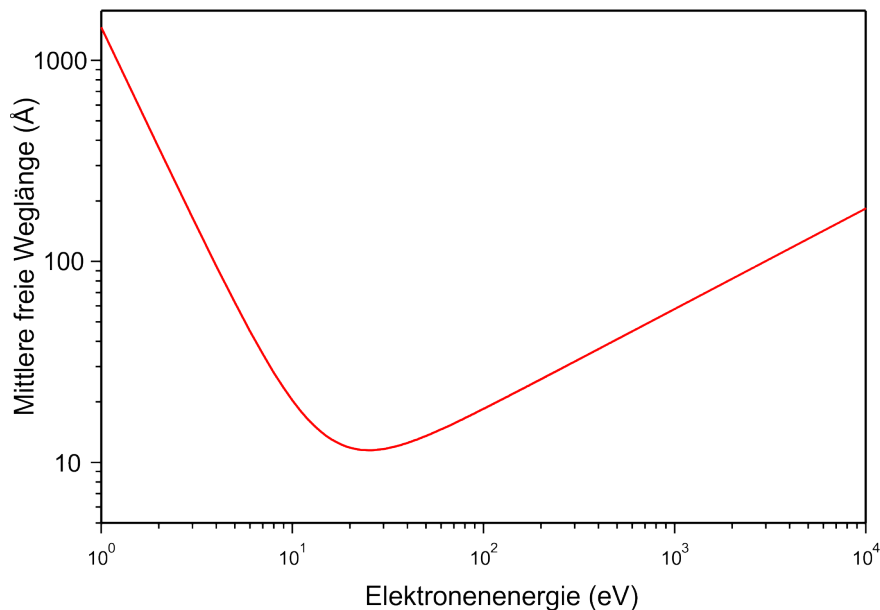
Entscheidend für die Untersuchung von Oberflächen ist, dass die Streuprozesse in den obersten atomaren Lagen stattfinden. Betrachtet man nur die elastisch gestreuten Elektronen, so ist die Eindringtiefe in den Kristall gegeben durch die mittlere freie Weglänge  $\Lambda$ . Diese wurde von M. P. Seah und W. A. Dench für verschiedene Materialien zusammengestellt. Sie erkannten dabei für die mittlere freie Weglänge von Elektronen im Festkörper in Abhängigkeit von der Elektronenenergie den Zusammenhang [99]

$$\Lambda[\text{Å}] = a \cdot \left( \frac{538}{E^2[\text{eV}]} + 0.41 \cdot \sqrt{a[\text{Å}] E[\text{eV}]} \right). \quad (2.39)$$

Dabei ist  $a$  gegeben durch [99]

$$a[\text{Å}] = \sqrt[3]{\frac{A}{\rho N_A}} \times 10^{27} \quad (2.40)$$

mit der relativen atomaren Masse  $A$ , der Dichte  $\rho$  in  $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$  und der Avogadro-Konstante  $N_A$ . In Abbildung 2.8 ist die mittlere freie Weglänge in Abhängigkeit von der Elektronenenergie für Silizium aufgetragen. Für Energien von 10 – 200 eV ist die Eindringtiefe minimal. Für Silizium entspricht das Minimum der mittleren freien Weglänge etwa 11.5 Å.



**Abbildung 2.8.:** Universelle Kurve. Die mittlere freie Weglänge der Elektronen in Å ist in Abhängigkeit der Elektronenenergie aufgetragen am Beispiel von Silizium. Die mittlere freie Weglänge wurde nach Gleichung 2.39 berechnet [99]. Für Silizium wurde  $a = 2.71$  Å eingesetzt.

### 2.1.3.1. LEED

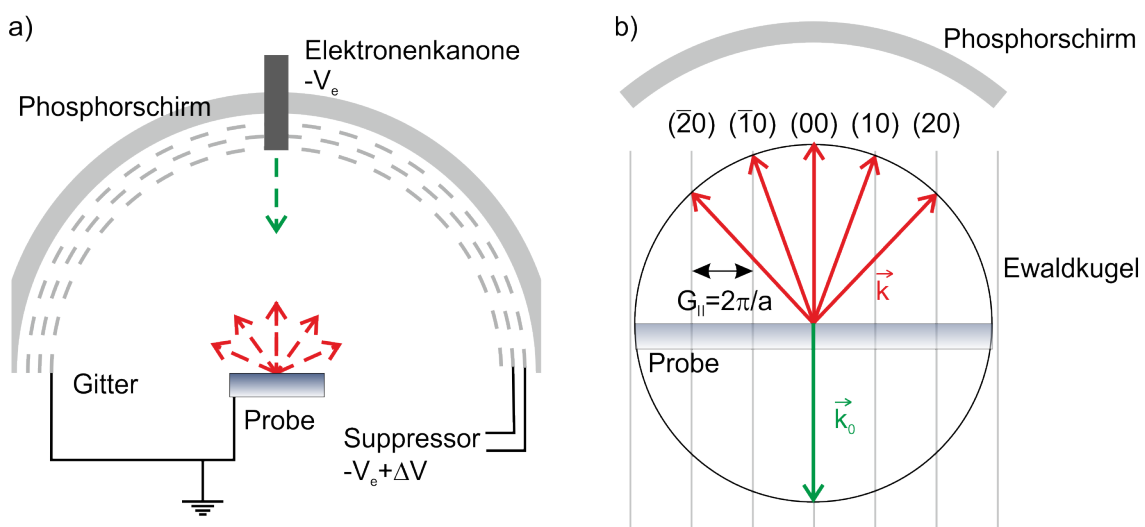
Die Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED = Low Energy Electron Diffraction) ist eine Methode zur Untersuchung von Oberflächen. Durch ihre geringe Eindringtiefe sind Elektronen im Bereich von 10 – 200 eV besonders oberflächensensitiv. Außerdem ist ihre Wellenlänge in der Größenordnung der Gitterkonstanten.

In Abbildung 2.9 a) ist der schematische Aufbau gezeigt. Elektronen werden mit einer Spannung  $V_e$  beschleunigt, treffen auf die Probe und werden an der Oberfläche gebeugt. Die gebeugten Elektronen werden durch eine Spannung auf einen Phosphorschirm beschleunigt und das Beugungsbild kann mittels CCD-Kamera (CCD = charge coupled

device) aufgenommen werden. Um inelastisch gestreute Elektronen, die bei Stößen Energie verloren haben herauszufiltern, wird an ein Gitter ein Gegenfeld angelegt.

In Abbildung 2.9 b) ist die Ewaldkonstruktion für LEED dargestellt.  $\vec{k}_0$  legt den Schnittpunkt mit der Ewaldkugel fest. An den Schnittpunkten der reziproken Gitterstangen mit der Ewaldkugel sind Intensitätsmaxima. Probe und Schirm sind in der Abbildung nur zur Veranschaulichung eingezeichnet.

Weiteres zur Strukturanalyse mit LEED ist zu finden in [46, 50].



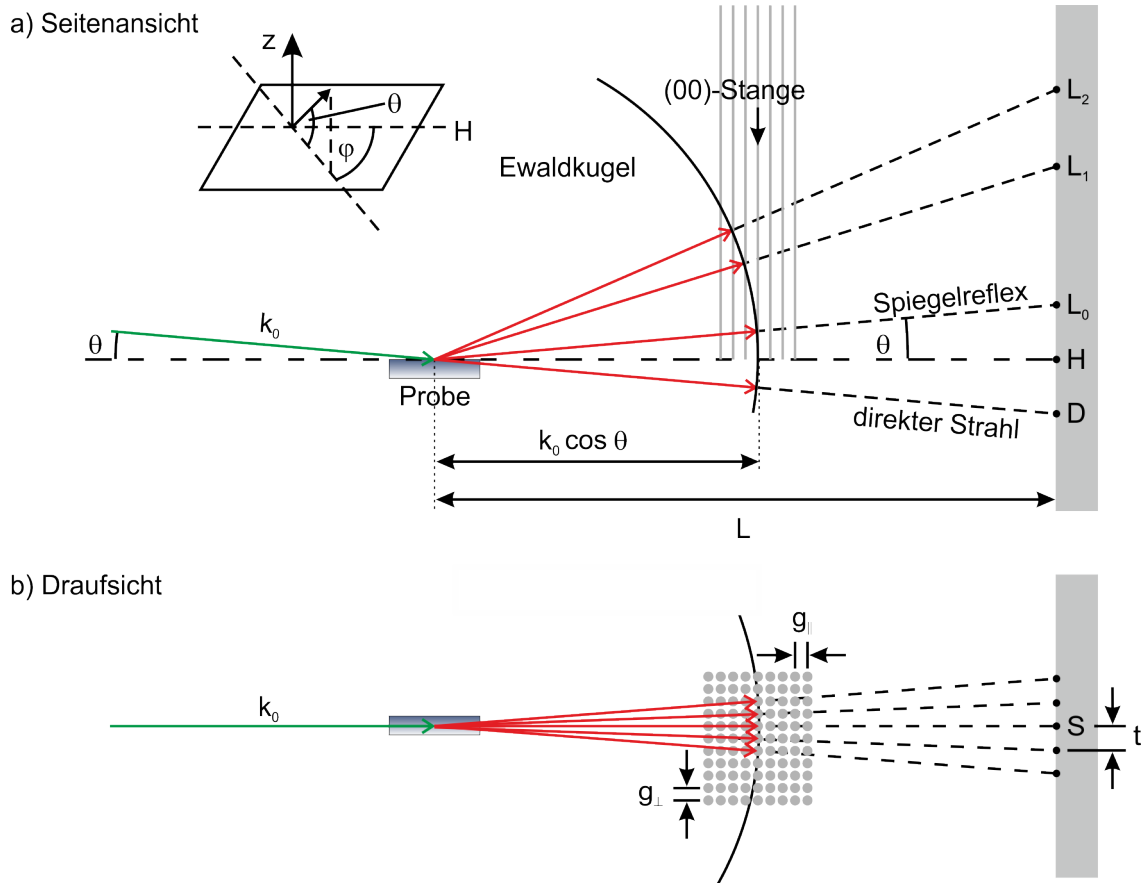
**Abbildung 2.9.:** a) Schematischer Aufbau eines LEED: Elektronen werden mittels Elektronenkanone zur Probe hin beschleunigt. Dort werden sie gebeugt und anschließend zu einem Phosphorschirm beschleunigt, wo das Beugungsbild sichtbar wird. Inelastisch gestreute Elektronen können durch ein Gitter mit Gegenfeld herausgefiltert werden. b) Ewald-Konstruktion für LEED: Die einfallenden Elektronen haben einen Wellenvektor  $\vec{k}_0$ . Häufig wird eine senkrechte Einfallsrichtung gewählt, wie hier dargestellt. Wo die reziproken Gitterstangen die Ewaldkugel schneiden befinden sich Intensitätsmaxima. Probe und Schirm sind zur Veranschaulichung mit eingezeichnet. Die Abbildung ist angelehnt an [65, 80].

### 2.1.3.2. RHEED

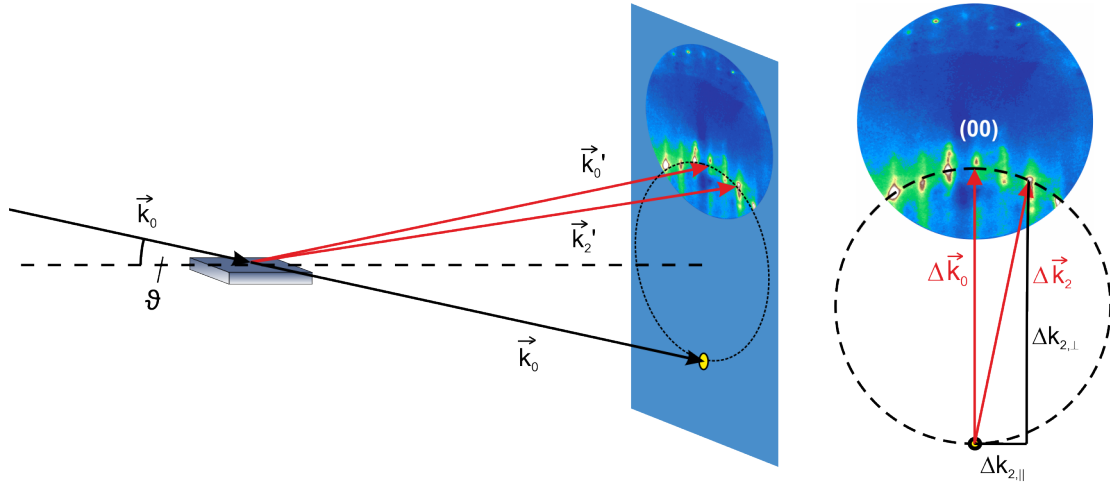
Eine weitere oberflächenempfindliche Beugungsmethode ist die Reflexionsbeugung hoch-energetischer Elektronen (RHEED = Reflection High Energy Electron Diffraction), ausführlich behandelt in [18, 55]. Dabei werden Elektronen mit Energien verwendet, die im Bereich von etwa 5 bis 100 keV liegen. Die mittlere freie Weglänge kann durch die hohe Energie einige 100 Å sein. Durch Wahl eines streifenden Einfallswinkels kleiner als  $5^\circ$  ist die Eindringtiefe senkrecht zur Oberfläche jedoch im Bereich lediglich weniger atomarer Lagen. Aus Abbildung 2.8 lässt sich beispielsweise für Silizium bei einer Energie von 10 keV eine mittlere freie Weglänge von etwa 110 Å ablesen. Bei einem Einfallswinkel von  $5^\circ$  ergibt sich eine mittlere freie Weglänge von 9.6 Å senkrecht zur Oberfläche. Da die gebeugten Elektronen den Kristall wieder verlassen müssen ist die Eindringtiefe senkrecht zur Oberfläche die Hälfte dieses Wertes, also 4.8 Å.

In Abbildung 2.10 ist die Ewaldkonstruktion für RHEED dargestellt. Die einfallenden Elektronen haben einen Wellenvektor  $\vec{k}_0$ , der durch Einfallswinkel und Energie der Elektronen bestimmt ist. Er definiert den Radius der Ewaldkugel und ist in Abbildung 2.10 a) als direkter Strahl (D) eingezeichnet. Er beginnt im Mittelpunkt der Ewaldkugel und legt den Schnittpunkt der (00)-Stange mit der Ewaldkugel fest. Die Schnittpunkte der mit den in der Seitenansicht gezeigten Stangen legen die Positionen der Beugungsreflexe unterschiedlicher Ordnungen fest. In der Draufsicht in Abbildung 2.10 b) ist zu erkennen, dass nebeneinanderliegende Stangen zu weiteren Reflexen innerhalb einer Ordnung führen. Diese liegen auf sogenannten Lauekreisen.

Der Impulsübertrag  $\Delta\vec{k}_0$  der gebeugten Elektronen lässt sich wie in Abbildung 2.11 gezeigt ermitteln. Die einfallenden Elektronen haben den Wellenvektor  $\vec{k}_0$  und die gebeugten einen Wellenvektor  $\vec{k}_n$ . Die Differenz zwischen beiden ist der Impulsübertrag  $\Delta\vec{k} = \vec{k}_n - \vec{k}_0$ . Aus der Beugungsgeometrie und der gegebenen Elektronenenergie lässt sich der Radius des 0. Lauekreises in Å<sup>-1</sup> bestimmen. Der direkte Strahl liegt gegenüber des (00)-Reflexes. Von diesem aus lassen sich die Impulsüberträge  $\Delta k_{n,\perp}$  senkrecht zur Oberfläche abmessen. Der Anteil parallel zur Oberfläche  $\Delta k_{n,\parallel}$  lässt sich aus dem reziproken Gitterabstand der Oberfläche ermitteln. Bei Lauekreisen höherer Ordnung muss berücksichtigt werden, dass es eine zusätzliche Parallelkomponente senkrecht zur Schirm-Ebene gibt.



**Abbildung 2.10.:** Ewaldkonstruktion für RHEED. a) Seitenansicht: Die einfallenden Elektronen treffen unter einem flachen Einfallswinkel  $\theta$  auf die Probe und werden gebeugt. Der einfallende Wellenvektor ist  $\vec{k}_0$  und ist verlängert als direkter Strahl (D) eingezeichnet. Er legt den Ursprung des reziproken Gitters fest, in dem die (00)-Stange die Ewaldkugel schneidet. Die Schnittpunkte der Stangen mit der Ewaldkugel liefert die Positionen an denen Intensitätsmaxima zu beobachten sind. Bei den in der Seitenansicht gezeigten Intensitätsmaxima ( $L_0$ ,  $L_1$ ,  $L_2$ ) handelt es sich um Reflexe unterschiedlicher Laugeordnung. b) Draufsicht: Es ist zu erkennen, dass innerhalb einer Laugeordnung mehrere nebeneinanderliegende Stangen die Ewaldkugel schneiden und weitere Reflexe liefern. Diese liegen auf sogenannten Lauekreisen. Die Zeichnung wurde von A. Janzen erstellt und ist angelehnt an [47].



**Abbildung 2.11.:** Impulsübertrag. Der Impulsübertrag ergibt sich aus der Differenz  $\Delta \vec{k} = \vec{k}_n - \vec{k}_0$ . Rechts ist dies an einem Beispielsbeugungsbild einer  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion von Blei auf Silizium gezeigt. Der Impulsübertragsvektor lässt sich in seine Komponenten senkrecht und parallel zur Probenoberfläche zerlegen. Für höhere Laueordnungen muss zusätzlich die Parallelkomponente senkrecht zur Bildebene berücksichtigt werden. Die Abbildung ist angelehnt an [27].

### 2.1.3.3. Debye-Waller Effekt

Wie in Abschnitt 2.1.2.2 erläutert, hängt die Beugungsintensität von der Temperatur ab. Dieser Effekt ist auch als Debye-Waller Effekt bekannt. Es werden dabei die Intensitätsverluste durch Null-Phononen-Prozesse berücksichtigt. Die Beugungsintensität ist

$$I = I_0 e^{-2M} \quad (2.41)$$

mit dem Debye-Waller-Faktor  $2M$ . Dieser ist gegeben durch

$$2M = \left\langle \left( \Delta \vec{k} \cdot \vec{u} \right)^2 \right\rangle, \quad (2.42)$$

wobei  $\Delta \vec{k}$  der Impulsübertrag der gebeugten Elektronen ist und  $\vec{u}$  die Auslenkung der Atome. Der Faktor ist somit die gemittelte quadratische auf den Impulsübertragsvektor projizierte Auslenkung der Atome. In Gleichung 2.42 wird deutlich, dass eine Änderung



von  $\vec{u}$  einen besonders starken Einfluss auf den Debye-Waller-Faktor hat, wenn  $\vec{u}$  parallel zu  $\Delta \vec{k}$  ist. Stehen die Vektoren senkrecht zueinander, so ist der Faktor null und die Intensität bleibt konstant.

Unter der Annahme, dass die Auslenkung  $\vec{u}$  isotrop ist und unkorreliert zu dem Streuvektor, kann über alle drei Raumrichtungen gemittelt werden und Gleichung 2.42 vereinfacht sich zu:

$$2M = \left\langle \left( \Delta \vec{k} \cdot \vec{u} \right)^2 \right\rangle = \Delta k^2 \langle u^2 \rangle \langle \cos^2 \vartheta \rangle = \frac{1}{3} \Delta k^2 \langle u^2 \rangle . \quad (2.43)$$

Der Impulsübertrag  $\Delta k$  kann anhand der Beugungsgeometrie bestimmt werden. Für die mittlere quadratische Auslenkung  $\langle u^2 \rangle$  gibt es zwei unterschiedliche Herleitungen.  $\langle u^2 \rangle$  kann über den Gleichverteilungssatz bestimmt werden [67]. Dabei wird ein schwingendes Atom als dreidimensionaler harmonischer Oszillator betrachtet. Nach dem Gleichverteilungssatz hat dieses durch seine drei Freiheitsgrade eine mittlere Energie von

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} k_B T = \frac{1}{2} m \omega_D^2 \langle u^2 \rangle . \quad (2.44)$$

$\omega_D = \frac{k_B \Theta_D}{\hbar}$  ist dabei die Debyefrequenz und  $m$  die Atommasse. Damit ergibt sich für die mittlere quadratische Auslenkung:

$$\langle u^2 \rangle = \frac{3 \hbar^2 T}{m k_B \Theta_D^2} . \quad (2.45)$$

Eine alternative Herleitung erfolgt über die Debye-Näherung. Dabei wird die phononische Zustandsdichte durch eine quadratisch mit der Frequenz ansteigende Funktion genähert, die bei der Debyefrequenz  $\omega_D$  abbricht. Für das mittlere Auslenkungsquadrat ergibt sich [73]

$$\langle u^2 \rangle = \frac{9 \hbar^2}{m k_B \Theta_D} \cdot \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^2 \left( \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x}{e^x - 1} dx + \frac{1}{4} \right) . \quad (2.46)$$

Für große Temperaturen ergibt sich

$$\langle u^2 \rangle = \frac{9 \hbar^2 T}{m k_B \Theta_D^2} . \quad (2.47)$$

Für den Debye-Waller-Faktor im Volumen erfolgt die Herleitung über die Debye-Näherung und es wird der Ausdruck in Gleichung 2.47 verwendet. Im Zusammenhang mit der Beugung an Oberflächen sind beide Ausdrücke für  $\langle u^2 \rangle$  in der Literatur zu finden. Abhängig davon, welche Herleitung zugrunde liegt, unterscheiden sich die angegebenen Debye-Temperaturen um den Faktor  $\sqrt{3}$ . Veröffentlichungen von beispielsweise H. E. Elsayed-Ali [27], R. Goodman und G. A. Somorjai [36] und E. R. Jones et al. [63] beziehen sich auf den ersten Ausdruck. Es gibt jedoch auch Veröffentlichungen wie zum Beispiel von D. W. Jepsen et al. [59] und H. Mönig et al. [82], die sich auf die zweite Herleitung beziehen. Die Herleitung über den harmonischen Oszillator ist verbreiteter. Da in dieser Arbeit jedoch Bezug auf Daten aus der Transmissionsbeugung genommen wird, beziehen sich die in dieser Arbeit angegebenen Debye-Temperaturen, wenn nicht anders angegeben, auf den Ausdruck in Gleichung 2.47.

Die Intensität bei einer Basistemperatur  $T_0$  und der damit verbundenen mittleren quadratischen Auslenkung  $\langle u^2(T_0) \rangle = \langle u_{T_0}^2 \rangle$  ist damit gegeben durch

$$I(T_0) = I_0 \cdot e^{-\frac{1}{3}\Delta k^2 \langle u_{T_0}^2 \rangle}. \quad (2.48)$$

Kommt es zu einem Temperaturanstieg um den Wert  $\Delta T$  erhöht sich die Amplitude um  $\Delta u$ . Die Intensität ist dann gegeben durch:

$$\begin{aligned} I(T_0 + \Delta T) &= I_0 \cdot e^{-\frac{1}{3}\Delta k^2 \langle u^2(T_0 + \Delta T) \rangle} \\ &= I_0 \cdot e^{-\frac{1}{3}\Delta k^2 \langle (u_{T_0} + \Delta u)^2 \rangle} \\ &= I_0 \cdot e^{-\frac{1}{3}\Delta k^2 \langle u_{T_0}^2 + 2 \cdot u_{T_0} \cdot \Delta u + \Delta u^2 \rangle} \\ &= I_0 \cdot e^{-\frac{1}{3}\Delta k^2 (\langle u_{T_0}^2 \rangle + \langle 2 \cdot u_{T_0} \cdot \Delta u \rangle + \langle \Delta u^2 \rangle)}. \end{aligned} \quad (2.49)$$

Für die auf die Intensität bei der Basistemperatur  $T_0$  normierte Intensität ergibt sich der Ausdruck:

$$I_{norm} = \frac{I(T_0 + \Delta T)}{I(T_0)} = e^{-\frac{1}{3}\Delta k^2 (\langle 2 \cdot u_{T_0} \cdot \Delta u \rangle + \langle \Delta u^2 \rangle)}. \quad (2.50)$$

Dabei ist

$$\langle 2 \cdot u_{T_0} \cdot \Delta u \rangle + \langle \Delta u^2 \rangle = \langle u^2(T_0 + \Delta T) \rangle - \langle u_{T_0}^2 \rangle. \quad (2.51)$$

Dies entspricht der Änderung der mittleren quadratischen Auslenkung bei einem Temperatursprung von  $T_0$  auf  $T_0 + \Delta T$ . Diese wird im Folgenden auch als  $\Delta \langle u^2 \rangle$  bezeichnet und ist zu unterscheiden von  $\langle \Delta u^2 \rangle$ , was sich auf die Änderung der Amplitude bezieht. Nach Gleichung 2.47 ist die mittlere quadratische Auslenkung proportional zur Temperatur. Damit ist die Änderung der mittleren quadratischen Auslenkung proportional zur Änderung der Temperatur:

$$\Delta \langle u^2 \rangle = \frac{9\hbar^2 \Delta T}{mk_B \Theta_D^2}. \quad (2.52)$$

Die normierte Intensität lässt sich damit schreiben als:

$$I_{norm} = \frac{I(T_0 + \Delta T)}{I(T_0)} = e^{-\frac{1}{3} \Delta k^2 \Delta \langle u^2 \rangle} = e^{-\frac{3 \Delta k^2 \hbar^2}{mk_B \Theta_D^2} \Delta T}. \quad (2.53)$$

## 2.2. Optische Anregung mit fs-Laserpulsen

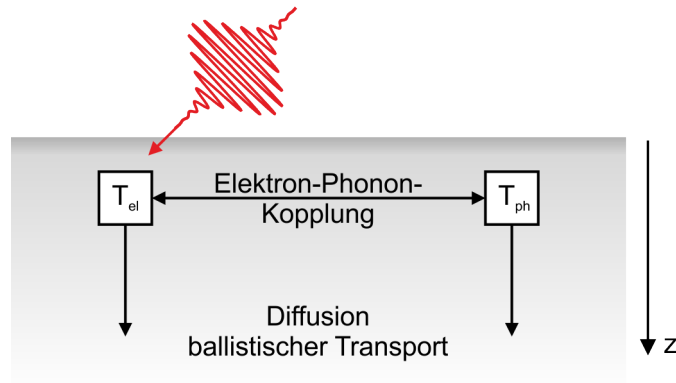
### 2.2.1. Optische Anregung und Thermalisierung des Elektronensystems

In diesem Abschnitt wird die Anregung des Elektronen- und Phononensystems eines Metalls nach fs-Laseranregung behandelt. Trifft ein Laserpuls auf eine Oberfläche, so wird ein Teil des Lichtes reflektiert. Dieser wird durch den Reflexionskoeffizienten  $R$  beschrieben. Licht, das in das Material eindringt, wird absorbiert. Die Absorption kann durch das Lambert-Beersche Gesetz beschrieben werden. Die Intensität nimmt wie folgt mit dem im Metall zurückgelegten Weg  $z$  ab:

$$I(z) = I_0 \cdot e^{-\alpha z}. \quad (2.54)$$

Durch  $\alpha^{-1}$  ist die Eindringtiefe gegeben, bis zu der die Intensität auf das  $1/e$ -fache von  $I_0$  abgefallen ist. Die Absorption kann mikroskopisch durch elastische und inelastische Streuung an Elektronen erklärt werden. Die inelastische Streuung kann entweder Plasmonen anregen oder zu Elektron-Loch-Paar-Bildung führen. Durch verschiedene Relaxationspro-

zesse kann das Material wieder in einen thermischen Gleichgewichtszustand gelangen. Zu diesen Prozessen gehören Elektron-Elektron-Streuung, Elektron-Phonon-Streuung sowie ballistische und thermische Diffusion. In Abbildung 2.12 sind diese schematisch zusammengefasst.

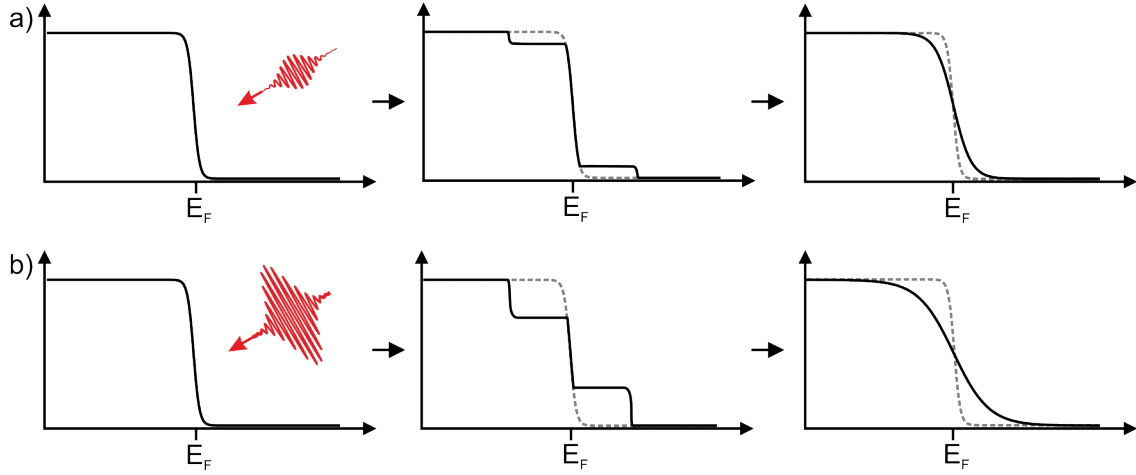


**Abbildung 2.12.:** Schematische Darstellung der Anregungs- und Relaxationsprozesse nach [26].

Im Bereich der hier verwendeten Photonenenergie von 1.55 eV (bei 800 nm) findet die Anregung des Elektronensystems vorwiegend durch Elektron-Loch-Paar-Bildung statt. Veranschaulichen lässt sich dies mit dem in Abbildung 2.13 dargestellten Modell. Vor der Laseranregung ist die Energieverteilung des Elektronensystems durch die Fermi-Dirac-Verteilung gegeben:

$$f = \frac{1}{\exp\left(\frac{E_k - E_F}{k_B T_e}\right) + 1} . \quad (2.55)$$

Nach der Anregung liegt die in Abbildung 2.13 (Mitte) schematisch dargestellte Verteilung vor. Das Elektronensystem ist unmittelbar nach der Anregung nicht thermalisiert und es kann nicht durch eine Fermi-Dirac-Verteilung mit einer Temperatur  $T_e$  beschrieben werden. Durch Elektron-Elektron-Stöße findet eine Umbesetzung der elektronischen Zustände statt und es findet wieder eine Annäherung an die Fermi-Dirac-Verteilung statt. Thermalisierungszeiten des Elektronensystems liegen, abhängig von Material und Anregungsfluenz, im Bereich einiger 10 fs bis zu wenigen ps [33, 113]. Mit steigender Dichte angeregter Elektronen verringert sich die Thermalisierungszeit [32, 113].



**Abbildung 2.13.:** Schematische Darstellung der elektronischen Anregung, angelehnt an [26]. Das Elektronensystem lässt sich vor der Anregung durch die Fermi-Dirac-Verteilung mit einer Temperatur  $T_1$  beschreiben (links). Laseranregung mit a) niedriger und b) hoher Intensität führt zu Elektron-Loch-Paar-Bildung. Unmittelbar nach der Anregung ist das Elektronensystem in einem Zustand der sich nicht mit der Fermi-Dirac-Verteilung beschreiben lässt, wie in der Mitte dargestellt ist. Durch Elektron-Elektron-Stöße kommt es zur Thermalisierung und das Elektronensystem lässt sich wieder durch eine Fermi-Dirac-Verteilung mit einer höheren Temperatur  $T_2$  beschreiben (rechts). Diese hängt von der Intensität des Laserpulses ab.

### 2.2.2. Elektron-Phonon-Kopplung und Zwei-Temperatur-Modell

Nach der Aufheizung des Elektronensystems haben Elektronensystem und Kristallgitter (Phononensystem) unterschiedliche Temperaturen  $T_{el}$  und  $T_{ph}$ . Dieses Problem kann durch zwei gekoppelte Differentialgleichungen beschrieben werden:

$$\begin{array}{ccccc}
 & \text{therm. Diffusion} & & \text{el.-ph.-Kopplung} & & \text{opt. Anregung} \\
 C_{el}(T_{el}) \frac{\partial}{\partial t} T_{el} & = & \overline{\nabla_{\vec{r}} (\kappa_{el} \nabla_{\vec{r}} T_{el})} & - & \overline{H(T_{el}, T_{ph})} & + & \overline{S(\vec{r}, t)} \\
 C_{ph}(T_{ph}) \frac{\partial}{\partial t} T_{ph} & = & \nabla_{\vec{r}} (\kappa_{ph} \nabla_{\vec{r}} T_{ph}) & + & H(T_{el}, T_{ph}) & & 
 \end{array} \tag{2.56}$$

$C_{el}$  und  $C_{ph}$  sind dabei elektronische und phononische Wärmekapazität,  $\kappa_{el}$  und  $\kappa_{ph}$  sind die entsprechenden Wärmeleitfähigkeiten.

Dieser Ansatz ist bekannt als das Zwei-Temperatur-Modell und wurde von S. I. Anisimov [5, 6] das erste Mal verwendet. Ausgangspunkt der Differentialgleichungen sind die jeweiligen Wärmeleitungsgleichungen für Elektronen- und Phononensystem. Gekoppelt sind diese durch den Term  $H(T_{el}, T_{ph})$ , der die Elektron-Phonon-Kopplung beschreibt.

Die Differentialgleichungen lassen sich auf eine Dimension reduzieren, wenn der Temperaturgradient entlang der Probenoberfläche vernachlässigbar ist. Dies ist der Fall, wenn der betrachtete Bereich deutlich kleiner als der angeregte Bereich ist. Das Gleichungssystem vereinfacht sich zu:

$$\begin{aligned} C_{el}(T_{el}) \frac{\partial}{\partial t} T_{el} &= \frac{\partial}{\partial z} (\kappa_{el} \frac{\partial}{\partial z} T_{el}) - H(T_{el}, T_{ph}) + S(z, t) \\ C_{ph}(T_{ph}) \frac{\partial}{\partial t} T_{ph} &= \frac{\partial}{\partial z} (\kappa_{ph} \frac{\partial}{\partial z} T_{ph}) - H(T_{el}, T_{ph}). \end{aligned} \quad (2.57)$$

Der Kopplungsterm  $H(T_{el}, T_{ph})$  ist nach [64, 37] gegeben durch

$$H(T_{el}, T_{ph}) = f(T_{el}) - f(T_{ph}), \quad (2.58)$$

mit

$$f(T) = 4g_{\infty}\theta_D \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^2 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4}{e^x - 1} dx. \quad (2.59)$$

$g_{\infty}$  ist dabei die Elektron-Phonon-Kopplungskonstante. Für  $(T_{el} - T_{ph}) \ll T_{ph}$  und  $T_{ph} \gg \theta_D$  kann  $H$  vereinfacht werden zu:

$$H(T_{el}, T_{ph}) = g_{\infty}(T_{el} - T_{ph}). \quad (2.60)$$

Die Elektron-Phonon-Kopplungskonstante  $g_{\infty}$  kann mit der Elektron-Phonon-Kopplungskonstante  $\lambda$  aus der BCS-Theorie im Rahmen der Supraleitung in folgenden Zusammenhang gebracht werden [4, 19]:

$$g_{\infty} = -\frac{3\hbar\gamma}{\pi k_B} \lambda \langle \omega^2 \rangle. \quad (2.61)$$

$\langle \omega^2 \rangle$  ist dabei die mittlere quadratische Phononen-Frequenz und  $\gamma$  die elektronische

Wärmekapazität. Somit lässt sich  $g_\infty$  mit Werten aus der Supraleitung ermitteln. Die Literaturwerte für Bismuth und Blei sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst.

Material	$\gamma \left( \frac{\text{J}}{\text{m}^3 \text{K}} \right)$	$\langle \omega^2 \rangle \text{ (meV}^2\text{)}$	$\lambda$	$g_\infty \left( 10^{16} \frac{\text{W}}{\text{m}^3 \text{K}} \right)$
Pb	163.1	31	1.45	12.37
Bi	0.372	160	0.2 - 0.4	0.0303

**Tabelle 2.1.:** Literaturwerte für elektronische Wärmekapazität, mittlere quadratische Phononen-Frequenz und der Elektron-Phonon-Kopplungskonstanten  $\lambda$  und  $g_\infty$  für Bi und Pb [19, 49, 67].

Für die Anregung des Volumens liefert das Zwei-Temperatur-Modell eine gute Beschreibung. Die phononischen und elektronischen Zustände von Oberfläche und Volumen unterscheiden sich. Daher können bei der Anregung der Oberfläche auch weitere Prozesse eine Rolle spielen. Zum einen können heiße Elektronen aus dem Volumen Oberflächenphononen anregen und zum anderen kann die Anregung der Oberfläche verzögert durch Phonon-Phonon-Kopplung erfolgen.



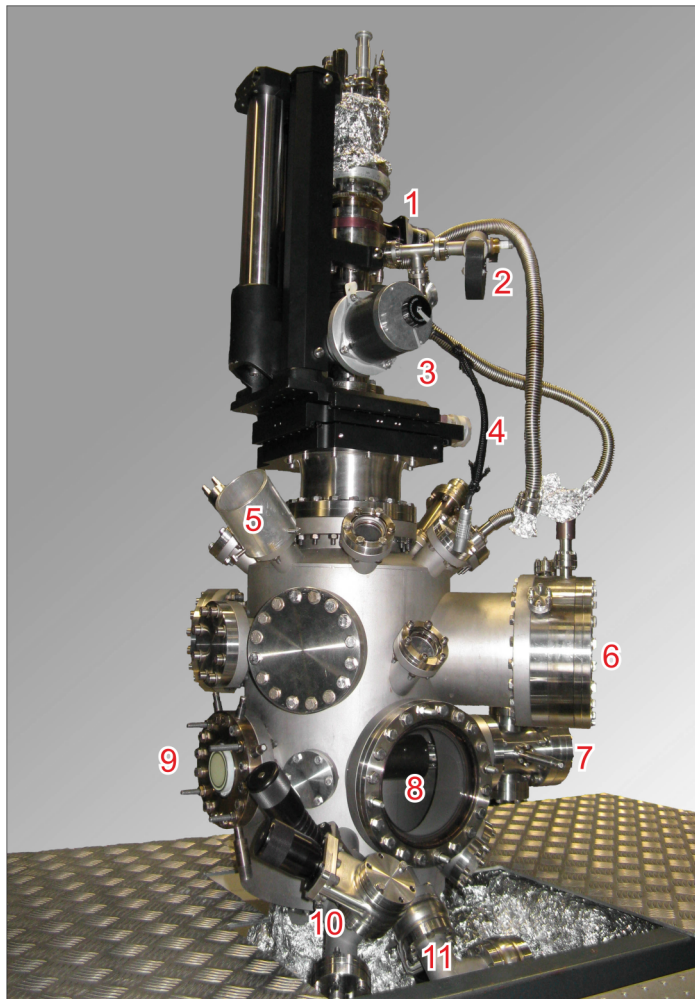


## 3. Experimenteller Aufbau

In diesem Abschnitt wird der experimentelle Aufbau des zeitaufgelösten RHEED erläutert. Der Aufbau muss zwei Dinge kombinieren: Zum einen muss es möglich sein, saubere, wohldefinierte Oberflächen zu präparieren; zum anderen wird eine Zeitauflösung von wenigen ps benötigt. Um eine saubere Probenoberfläche zu gewährleisten findet das Experiment in einer Ultrahochvakuum-Kammer (UHV) statt. Die UHV-Kammer wird in Abschnitt 3.1 vorgestellt. Die verwendeten Proben können in-situ präpariert werden. Der dazu verwendete Verdampfer wird in Abschnitt 3.2 beschrieben. Um zeitaufgelöste Messungen durchzuführen, wird das Anrege-Abfrage-Prinzip (Pump-Probe) angewendet. Dieses ist in Abschnitt 3.3 genauer erläutert. Dabei wird die Probe mittels Laserpuls angeregt und mit einem Elektronenpuls abgefragt. Das dabei verwendete Lasersystem sowie der optische Aufbau sind in Abschnitt 3.4 beschrieben. Die Elektronenkanone, die ps-Pulse liefert, wird in Abschnitt 3.5 behandelt. In den beiden letzten Abschnitten 3.6 und 3.7 werden der Aufbau der Schrägstellung zur Kompensation des sogenannten "velocity mismatch" und die zugehörige Diagnostik vorgestellt.

### 3.1. Vakuumkammer

Das zeitaufgelöste RHEED-Experiment ist in einer UHV-Kammer aufgebaut, welche in Abbildung 3.1 dargestellt ist. Es gibt zwei Messebenen in der Kammer, zwischen denen die Probe mittels Manipulator verfahren werden kann. In der unteren Messebene befindet sich die ps-Elektronenkanone (7) des zeitaufgelösten RHEED, die die Elektronen unter flachem Winkel zur Probe hin beschleunigt, sowie ein MCP (Multi Channel Plate) mit Phosphorschirm (9) zur Detektion des Beugungsbildes auf der gegenüberliegenden Seite. Mit einer CCD-Kamera wird dieses Beugungsbild aufgenommen. Außerdem befinden sich in dieser Ebene zwei Verdampferports (10, 11), sodass es möglich ist, die Probe in-situ zu präparieren. In der oberen Ebene befindet sich ein LEED der Firma Specs, bestehend aus einer Elektronenkanone und einem Phosphorschirm (6).



- 1 Drehdurchführung
- 2 kleine Ionengetterpumpe
- 3 z-Schrittmotor, Winkel-Schrittmotor nicht zu sehen
- 4 x-/y-Mikrometerschrauben
- 5 Druckmessröhre
- 6 LEED
- 7 Elektronenkanone
- 8 Fenster für Pumpstrahl
- 9 MCP
- 10+11 Verdampferports

**Abbildung 3.1.:** Foto der UHV-Kammer. In der unteren Messebene befinden sich die Bestandteile des zeitaufgelösten RHEED: Elektronenkanone (7) und MCP (9), sowie ein Fenster, durch das die Probe mittels Laser angeregt werden kann (8). An der Kammer befinden sich zwei Verdampferports (10, 11) für die Probenpräparation. In der oberen Messebene befindet sich ein LEED (6). Der Druck wird mit einer Druckmessröhre (5) gemessen. Der Manipulator ermöglicht das Einstellen der Probenposition und des Winkels (3, 4). Die Drehdurchführung am Manipulator (1) wird durch eine Ionengetterpumpe (2) differentiell gepumpt. Das Foto wurde von A. Hanisch-Blicharski zur Verfügung gestellt. Die Abbildung ist übernommen aus [65].

Der Manipulator ermöglicht sowohl das Verfahren der Probe zwischen beiden Messebenen (z-Richtung) als auch das Verfahren innerhalb der Messebene (x-/y-Richtung)

mittels Mikrometerschrauben. Außerdem kann die Probe um die vertikale Achse gedreht werden und um die horizontale Achse gekippt werden (Tilt). Die z-Position sowie der Drehwinkel lassen sich durch Schrittmotoren steuern. Der Tilt kann manuell durch eine Gewindestange eingestellt werden, die über eine Durchführung von außen bewegt werden kann.

Der Probenhalter kann gekühlt und geheizt werden. Er ist durch eine Kupferlitze thermisch an den Kaltkopf eines Durchflussskryostaten kontaktiert. Dieser kann mit flüssigem Stickstoff oder Helium gekühlt werden. Mit Stickstoff sind Temperaturen bis zu etwa 85 K möglich und mit Helium kann eine Temperatur von 25 K erreicht werden. Durch einen Heizer, der sich hinter der Probe befindet, kann diese geheizt werden. Auch das Heizen durch Direktstrom ist möglich. Die Temperatur wird mit einem kalibrierten Rhodium/Eisen-Widerstand am Kaltkopf und einem am Probenhalter angebrachten Pt100 sowie einem Typ K Thermoelement überwacht. Bei dem Rhodium-Eisen-Widerstand und dem Pt100 basiert die Temperaturmessung auf der Temperaturabhängigkeit des Widerstandes. Bei dem Thermoelement wird eine temperaturabhängige Thermospannung gemessen. Geregelt wird die Temperatur durch Einstellen des Helium- bzw. Stickstoffdurchflusses und gegebenenfalls zusätzliches Heizen der Probe. Eine elektrische Kontaktierung der Probe erfolgt durch zwei Klemmen am oberen und unteren Rand der Probe. Die obere Klemme ist dabei beweglich, um das Brechen der Probe oder irreversible Verformung durch thermische Ausdehnung zu verhindern.

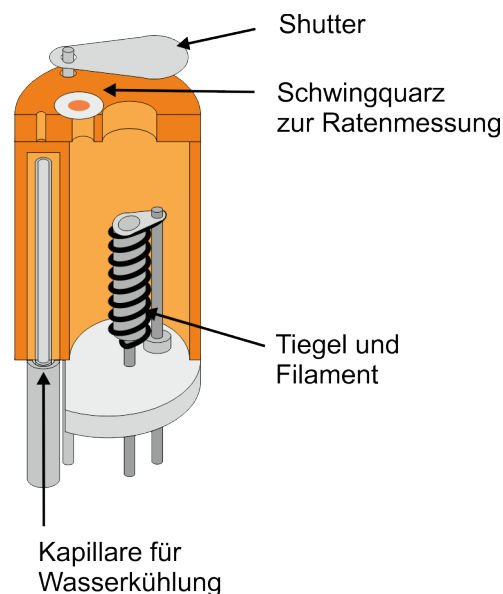
Gepumpt wird die Kammer mit Hilfe einer Turbopumpe mit einer Saugleistung von 400 – 500 l/s und eine Ionengetterpumpe mit einer Saugleistung von 250 l/s mit kühlbarem Titan-Sublimator. Der Vordruck für die Turbopumpe wird durch eine Drehschieberpumpe erzeugt. Zusätzlich ist in der Kammer eine SAES-Getter-Pumpe eingebaut. Die Drehdurchführung des Manipulators wird differentiell gepumpt mit einer weiteren Ionengetterpumpe. Es wird in der Kammer ein Druck von etwa  $2 \times 10^{-10}$  mbar erreicht.

## 3.2. Probenpräparation

Als Substrat wird ein Silizium(111)- oder (001)-Waver verwendet. Durch Anritzen eines Siliziumwavers mittels Diamantschneider und anschließendes Brechen werden 2 – 3 mm × 20 mm große Proben hergestellt. Vor dem Einbau in den Probenhalter werden die Proben mit Ethanol gereinigt. Im UHV gasen die Proben anschließend für mehrere Stunden bei 700 °C aus. Durch kurzes Aufheizen auf 1200 °C wird die Oxidschicht

entfernt. Dieses Aufheizen erfolgt auch vor jeder Probenpräparation durch Bedampfen des Silizium-Substrates mit beispielsweise Pb oder Bi, um eine saubere Oberfläche zu gewährleisten.

Zum Aufdampfen eines Materials können zwei verschiedene Arten von Verdampfern verwendet werden: Thermische Verdampfer und Verdampfer mit Elektronenstoß-Heizung. Zur Probenpräparation wurden in dieser Arbeit thermische Verdampfer verwendet. In Abbildung 3.2 ist ein solcher schematisch dargestellt.



**Abbildung 3.2.:** Thermischer Verdampfer [1]: In einem durch ein Filament beheizbarem Tiegel befindet sich das aufzudampfende Material. Der Tiegel befindet sich in einem wassergekühlten Kupferblock. In diesem befinden sich zwei Öffnungen, durch die das Material austreten kann. Vor der einen Öffnung befindet sich ein Schwingquarz zur Ratenmessung, die andere kann durch einen Shutter geöffnet und geschlossen werden, um den Aufdampfvorgang zu starten und zu stoppen.

Bei einem thermischen Verdampfer, auch Knudsen-Zelle genannt, befindet sich das aufzudampfende Material in einem Tiegel, der mit einem Wolfram-Filament umwickelt ist. Das Filament wird durch Direktstrom geheizt und kann so den Tiegel aufheizen, bis das darin befindliche Material verdampft. Der Tiegel befindet sich in einem Kupferblock, der durch eine Kapillare mit Wasser gekühlt wird. So wird verhindert, dass von dort Material abdampft, das die Probe verunreinigen kann. Oberhalb des Tiegels befindet sich eine

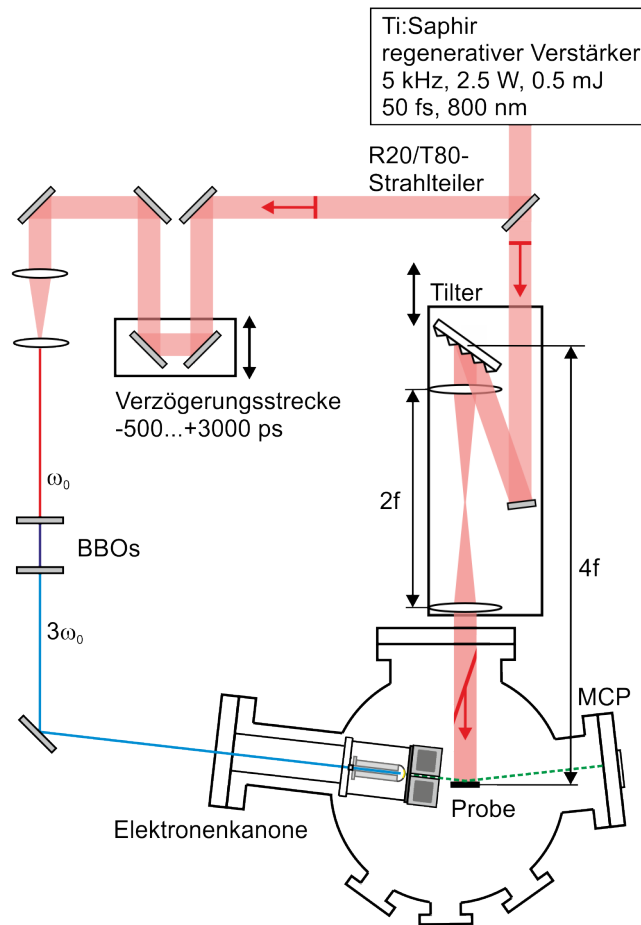
Öffnung, durch die das Material austritt. Mit einem Shutter kann diese verdeckt werden, um den Aufdampfprozess steuern zu können. Über einer zweiten kleineren Öffnung befindet sich ein Schwingquarz. Beim Aufdampfen ändert sich dessen Masse und somit auch seine Schwingungsfrequenz, wodurch eine genaue Schichtdickenbestimmung möglich ist.

### 3.3. Pump-Probe-Experiment

Ein Aufbau nach dem Anrege-Abfrage-Prinzip (engl. Pump-Probe) ermöglicht zeitaufgelöste Messungen. Zwei Pulse treffen dabei auf die Probe, wovon einer die Probe anregt (Pump-Puls) und der andere den Zustand der Probe abfragt (Probe-Puls). Der zeitliche Abstand  $\Delta t$  zwischen beiden Pulsen wird variiert, sodass es möglich ist, den Zustand der Probe vor, während und nach der Anregung abzufragen. So können beispielsweise Phasenübergänge [79] beobachtet werden oder das Aufheizen und Abkühlen von dünnen Filmen oder einzelnen Adsorbatlagen nach der Laseranregung [41, 79]. Diese Prozesse finden auf Zeitskalen von wenigen Picosekunden bis zu Nanosekunden statt.

Im Falle des hier verwendeten zeitaufgelösten RHEED wird als Pump-Puls ein fs-Laserpuls mit einer Wellenlänge von 800 nm verwendet. Zum Abfragen der Probe wird ein Elektronenpuls verwendet. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Das Lasersystem (Abschnitt 3.4) liefert Pulse mit einer Wellenlänge von 800 nm und einer Dauer von etwa 50 fs. Die Laserpulse werden an einem Strahlteiler in zwei Teile aufgeteilt. Der geringere reflektierte Anteil von 20 % der Intensität durchläuft eine Verzögerungsstrecke. Anschließend wird sein Strahldurchmesser mittels Teleskop verringert. Mit zwei BBOs (Beta-Barium-Borat-Kristallen) wird die dritte Harmonische (266 nm) erzeugt. Diese wird durch ein Fenster in die Elektronenkanone (Abschnitt 3.5) eingekoppelt. Dort werden in einer Photokathode durch Photoemission freie Elektronen erzeugt. Diese werden durch eine angelegte Hochspannung beschleunigt. Unter streifendem Einfall treffen sie auf die Probe und werden gebeugt. Das Beugungsbild wird mit einem MCP verstärkt und mittels dahinterliegendem Phosphorschirm abgebildet. Mit einer gekühlten CCD-Kamera wird das Beugungsbild aufgenommen.

Der am Strahlteiler transmittierte Anteil von 80 % wird genutzt, um die Probe anzuregen. Der Laserpuls trifft unter senkrechtem Einfall auf die Probe. Die Laserpulsfront ist dabei um einen Winkel von 71° schräggestellt. Ausführlich wird der Schrägstellungsaufbau in Abschnitt 3.6 behandelt.



**Abbildung 3.3.:** Schematischer Aufbau des zeitaufgelösten RHEED. Ein Lasersystem liefert infrarote fs-Pulse. Diese werden an einem Strahlteiler aufgeteilt. Ein Anteil von 20 % durchläuft eine Verzögerungsstrecke und anschließend wird mittels Teleskop der Durchmesser verringert. Mit zwei BBOs wird die dritte Harmonische erzeugt, die in die Elektronenkanone eingekoppelt wird. Durch Photoemission werden in der Photokathode freie Elektronen erzeugt. Diese werden mit einer Hochspannung beschleunigt und treffen unter streifendem Einfall auf die Probe. Die gebeugten Elektronen werden mit einem MCP mit Phosphorschirm detektiert und das Beugungsbild wird mit einer gekühlten CCD-Kamera aufgenommen. Der am Strahlteiler transmittierte Anteil von 80 % wird zur Anregung der Probe unter senkrechtem Einfall genutzt. In einem optischen Aufbau, bestehend aus einem Gitter und zwei Sammellinsen, wird die Pulsfront um einen Winkel von  $71^\circ$  schräggestellt. Der zeitliche Abstand zwischen dem anregenden Laserpuls und dem abfragenden Elektronenpuls kann durch die Verzögerungsstrecke variiert werden.

Durch die Verzögerungsstrecke kann der zeitliche Abstand zwischen Pump- und Probe-Puls  $\Delta t$  variiert werden. Dazu wird ein Retroreflektor auf einer Schiene verfahren, so dass sich die Länge des Strahlengangs ändert. So ist es möglich  $\Delta t$  in einem Bereich von insgesamt 3500 ps zu variieren.

## 3.4. Laser und optischer Aufbau

Zur Erzeugung der fs-Laserpulse wird ein kommerzielles Lasersystem der Firma Coherent verwendet. Es liefert Pulse mit einer zentralen Wellenlänge von 800 nm, einer Bandbreite von 50 nm und einer Pulsdauer von etwa 50 fs. Die Energie pro Puls ist 0.5 mJ. Die Repetitionsrate des Lasersystems ist 5 kHz. Das Lasersystem besteht aus einem Ti:Saphir Oszillator (MICRA), der von einem Nd:YVO4 5 W Dauerstrich-Laser (VERDI) gepumpt wird, und einem regenerativen Verstärker (LEGEND). Der Oszillator liefert Pulse mit einer Wellenlänge von 800 nm, einer Bandbreite von 45 nm und einer Repetitionsrate von 80 MHz. Die Pulse aus dem Oszillator werden in dem regenerativen Verstärker (LEGEND) verstärkt. Gepumpt wird der Kristall des Verstärkers von einem Nd:YLF-Laser (EVOLUTION) mit einer Wellenlänge von 527 nm und einer Repetitionsrate von 5 kHz. Die Oszillatorpulse durchlaufen vor der Verstärkung einen Stretcher, wo sie zeitlich verlängert werden, um die maximale Intensität zu verringern. Sie durchlaufen dann den Resonator des Verstärkers und werden bei jedem Durchlauf weiter verstärkt. Nach fünf Durchläufen werden sie aus dem Verstärker ausgekoppelt und in einem Kompressor verkürzt auf eine Pulsdauer von etwa 50 fs.

Das Lasersystem ist zusammen mit dem vollständigen optischen Aufbau schematisch in Abbildung 3.4 gezeigt. Wie in Abschnitt 3.3 beschrieben, werden die Laserpulse an einem Strahlteiler aufgeteilt, wobei 80 % eines Pulses transmittiert werden. Mit einem Teleskop wird der Durchmesser dieses Strahls so verringert, dass die Fluenz zur Anregung der Probe vergrößert ist, aber die Probe über die gesamte Breite angeregt wird. Der Strahl hat dort eine Halbwertsbreite von 3 mm. Mittels einer Kombination von  $\lambda/2$ -Plättchen und Dünnschichtpolarisator kann die Leistung abgeschwächt werden, da das Verhältnis von reflektiertem und transmittiertem Anteil von der Polarisationsrichtung abhängt. Durch Drehen des  $\lambda/2$ -Plättchens lässt sich so die Pumpleistung einstellen. Mit einem zweiten  $\lambda/2$ -Plättchen kann die Polarisation so eingestellt werden, dass am Gitter des Schrägstellungsaufbaus die 0. Ordnung minimiert wird und die -1. Ordnung maximal ist. Das Gitter stellt die Laserpulsfront schräg bezüglich der Phasenfronten. Mit

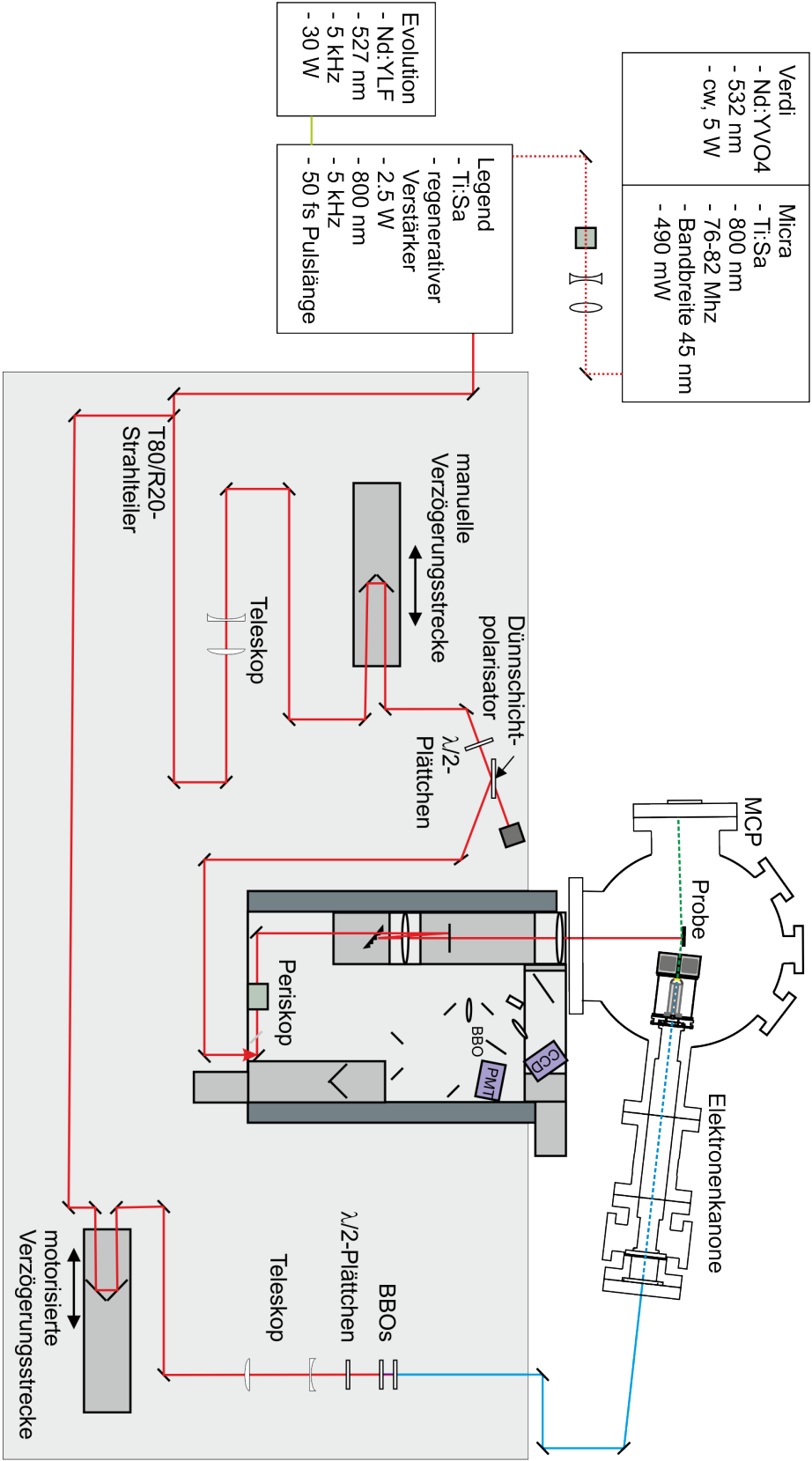


Abbildung 3.4.: Optischer Aufbau

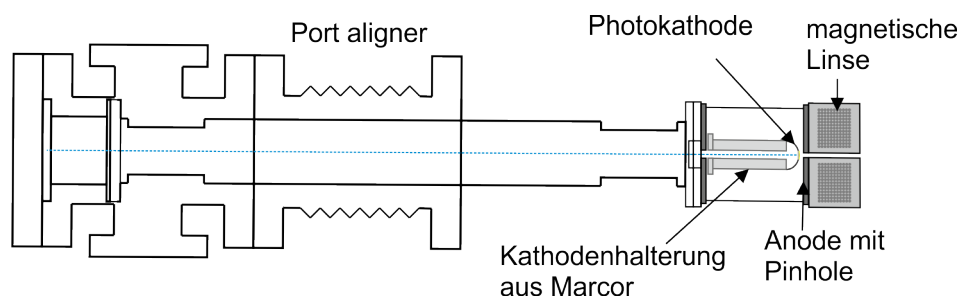


zwei Linsen wird es an dem Ort der Probe abgebildet. Der gesamte Aufbau befindet sich zusammen mit einer Diagnostik auf einem Breadboard. Dieser Aufbau wird ausführlich in Abschnitt 3.6 behandelt.

Der am Strahlteiler reflektierte Anteil des Pulses von 20 % wird zur Erzeugung des Probe-Pulses verwendet. Dazu wird der Strahldurchmesser mittels Teleskop reduziert. Anschließend durchläuft der Strahl ein  $\lambda/2$ -Plättchen und zwei BBOs. Im ersten BBO wird die zweite Harmonische (SHG = Second Harmonic Generation) erzeugt, das heißt, die Frequenz wird verdoppelt. Durch den zweiten BBO wird die dritte Harmonische (THG = Third Harmonic Generation) durch Summen-Frequenz-Generation erzeugt. Dies entspricht einer Wellenlänge von 266 nm. Die Einkopplung in die Elektronenkanone erfolgt durch ein Fenster.

In beiden Strahlwegen befinden sich Verzögerungsstrecken. Die motorisierte Verzögerungsstrecke im Probestrahl wird verwendet um die zeitliche Differenz zwischen Pump- und Probe-Puls zu variieren. Im Pumpstrahl befindet sich eine von Hand verstellbare Verzögerungsstrecke. Mit dieser kann beispielsweise bei Änderung der Elektronenenergie die Lage des zeitlichen Überlapps angepasst werden.

### 3.5. Elektronenkanone



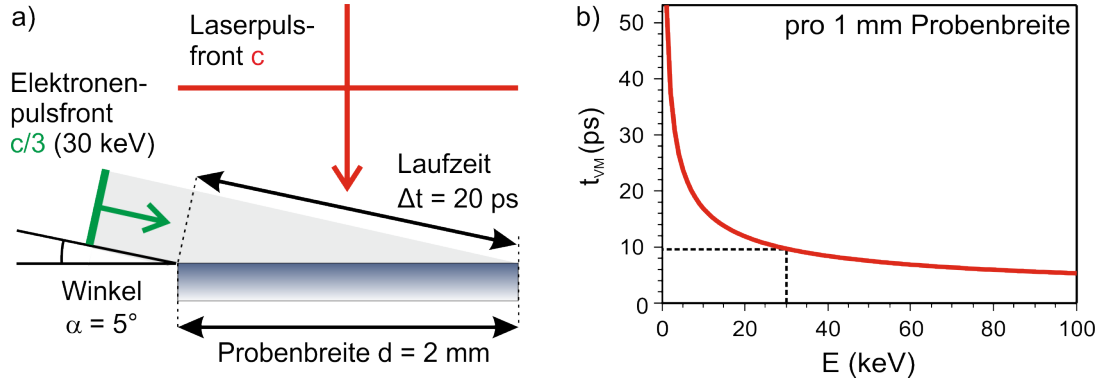
**Abbildung 3.5.:** Elektronenkanone. Durch ein Fenster wird die dritte Harmonische eingekoppelt, um in der Photokathode freie Elektronen zu erzeugen. An die Photokathode ist eine Hochspannung angelegt, sodass die Elektronen zur Anode hin beschleunigt werden. Durch ein Pinhole in der Anode treten diese in eine magnetische Linse ein, mit der eine Fokussierung möglich ist. Mit einem Port aligner ist eine Justage der Kanone an der Kammer möglich.

Zur Erzeugung der hochenergetischen Elektronen wird die in Abbildung 3.5 schematisch dargestellte Elektronenkanone verwendet. Diese wurde im Rahmen der Dissertation von M. Ligges entwickelt [75]. Die dritte Harmonische (blau gestrichelt) wird links durch ein Fenster eingekoppelt und trifft am anderen Ende auf die Photokathode. Dabei handelt es sich um ein Saphirplättchen, das für eine Wellenlänge von 266 nm transparent ist. Auf der Rückseite des Saphirplättchens befindet sich ein etwa 10 nm dicker Goldfilm, der auf eine etwa 2 nm dicke Schicht Wolfram als Haftvermittler aufgedampft wurde. Eine ausführliche Beschreibung der Präparation von Photokathoden und deren Charakterisierung ist in [57] zu finden. Die Photokathode besitzt eine Kontaktfläche aus Wolfram und ist durch Leitsilber in eine polierte Metallhalterung eingeklebt, die durch die Marcorhalterung elektrisch isoliert ist. Die Kathode wird über die Metallhalterung mit einer negativen Hochspannung von bis zu  $-30$  kV kontaktiert. Durch Photoemission werden an der dünnen Goldschicht Photoelektronen erzeugt, die durch die Potentialdifferenz zur Anode hin beschleunigt werden und dort durch ein Pinhole mit einem Durchmesser von etwa  $100\text{ }\mu\text{m}$  treten. Der Abstand zwischen Kathode und Anode beträgt 3 mm. Hinter der Anode können die Elektronen durch eine magnetische Linse, bestehend aus Spule mit Polschuhen, fokussiert werden. Durch einen Port aligner kann die Kanone an der UHV-Kammer justiert werden, damit die Probe optimal getroffen wird.

### 3.6. Velocity mismatch

Durch den Pump-Probe-Aufbau sind zeitaufgelöste Messungen möglich. Grundlage für eine hohe Zeitauflösung sind fs-Laserpulse und Elektronenpulse mit einer Dauer von etwa 1 ps. Die Dauer der Pulse ist in diesem Experiment jedoch nicht der einzige Faktor, der die Zeitauflösung bestimmt. Der streifende Einfall der Elektronen stellt ohne die Schrägstellung der Laserpulsfront eine Grenze für die Zeitauflösung dar. Ohne diesen Aufbau würde der Laserpuls die gesamte Probenoberfläche gleichzeitig anregen. Der Elektronenpuls benötigt jedoch durch den streifenden Einfall bei einer Energie von 30 keV eine Laufzeit von etwa 10 ps pro mm Probenbreite. Bei einer typischen Probenbreite von etwa 2 mm würde der Elektronenpuls also 20 ps benötigen, um die gesamte Probe abzufragen, wie in Abbildung 3.6 dargestellt. Daher werden gleichzeitig angeregte und nicht angeregte Bereiche der Probe abgefragt und somit die Zeitauflösung verringert. Dieses Problem wird als “velocity mismatch” (Geschwindigkeits-Fehlanpassung) bezeichnet. Die Zeitauflösung ist ausreichend, um Abregungsprozesse zu beobachten, die in der Größen-

ordnung von einigen 100 ps oder mehr liegen. Für Anregungsprozesse, die oft in wenigen ps stattfinden, genügt diese Zeitauflösung jedoch nicht.



**Abbildung 3.6.:** Velocity mismatch nach [13], übernommen aus [65, 79]. a) Ein senkrecht auf die Probe einfallender Laserpuls regt die gesamte Probenoberfläche gleichzeitig an. Der abfragende Elektronenpuls trifft unter einem Winkel von  $5^\circ$  auf die Probe. Bei einer Elektronenenergie von 30 keV dauert die Abfrage 10 ps pro mm Probenbreite. Es werden so gleichzeitig angeregte und nicht angeregte Bereiche abgefragt, was die Zeitauflösung verringert. b) Die Dauer der Abfrage der Probe  $t_{VM}$  pro mm Probenbreite ist als Funktion der Energie aufgetragen. Gestrichelt eingezeichnet sind die Werte für eine Energie von 30 keV, die für  $t_{VM}$  einen Wert von 10 ps liefert.

In Abhängigkeit von der Elektronenenergie  $E$  und Probenbreite  $d$  lässt sich die Dauer der Abfrage der Probe  $t_{VM}$  nicht-relativistisch wie folgt berechnen:

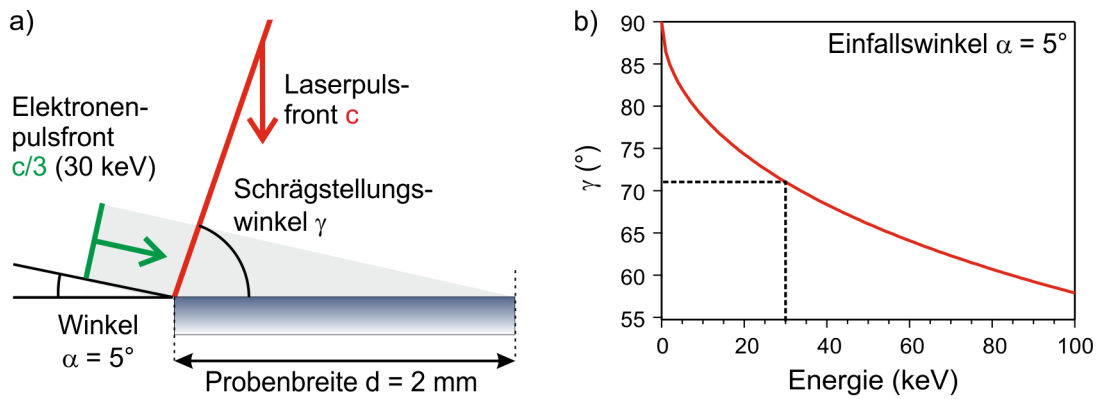
$$t_{VM} = \frac{d}{v_e} \cdot \cos \alpha = d \cdot \sqrt{\frac{m}{2 \cdot E}} \cdot \cos \alpha. \quad (3.1)$$

Dabei ist  $v_e$  die Geschwindigkeit der Elektronen,  $\alpha$  der Einfallswinkel der Elektronen zur und  $m$  die Elektronenmasse. Der Winkel  $\alpha$  hat in dem typischen Winkelbereich von  $3 - 7^\circ$  einen sehr geringen Einfluss auf  $t_{VM}$ . Eine Winkeländerung um  $1^\circ$  führt zu 0.02 % Änderung von  $t_{VM}$ . Die Energieabhängigkeit von  $t_{VM}$  pro mm Probenbreite bei einem Einfallswinkel von  $5^\circ$  ist in Abbildung 3.6 b) dargestellt. Es wird deutlich, dass eine Erhöhung der Elektronenenergie nur eine geringe Verbesserung der Zeitauflösung bewirken kann. Daher wird die Pulsfront des anregenden Laserpulses so verkippt, dass er den velocity mismatch kompensiert. Der Winkel der Pulsfront muss so eingestellt werden,

dass sie sich mit der gleichen Geschwindigkeit über die Probe bewegt wie der abfragende Elektronenpuls. Der benötigte Schrägstellungswinkel  $\gamma$  ist gegeben durch

$$\tan \gamma = \frac{v_e}{c} \cos \alpha. \quad (3.2)$$

In Abbildung 3.7 b) ist der benötigte Schrägstellungswinkel in Abhängigkeit von der Elektronenenergie aufgetragen. Bei einer Elektronenenergie von 30 keV wird ein Winkel von 71° benötigt.

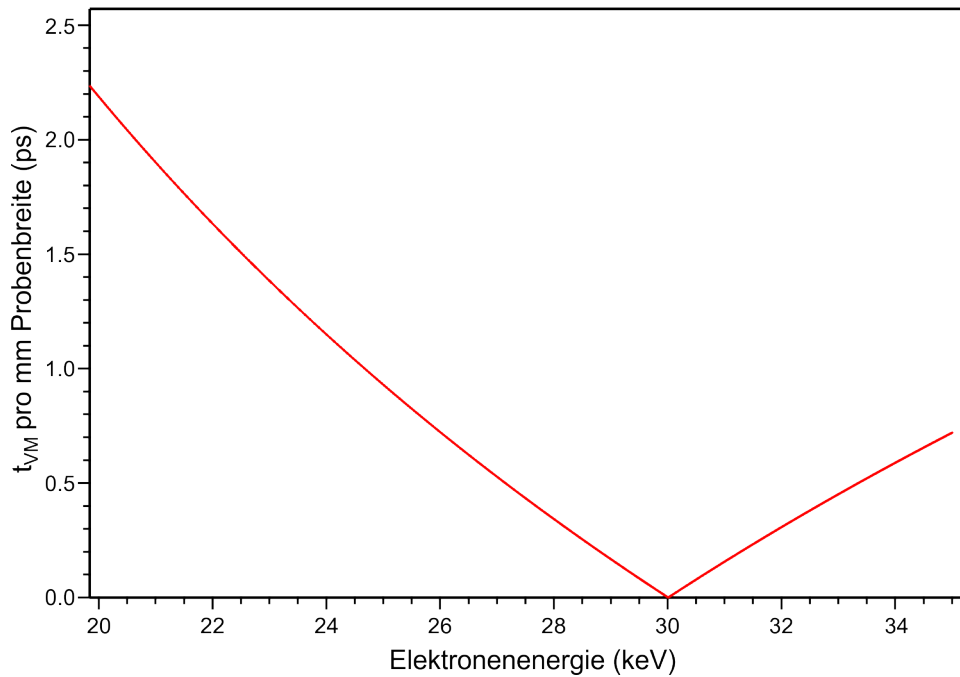


**Abbildung 3.7.:** a) Schematische Darstellung der Anregung mit einer schräggestellten Laserpulsfront angelehnt an [13], übernommen aus [65, 79]. b) Der zur Kompensation des velocity mismatch benötigte Schrägstellungswinkels  $\gamma$  ist als Funktion der Energie aufgetragen. Gestrichelt eingezeichnet sind die Werte für eine Energie von 30 keV, die für  $t_{VM}$  einen Wert von 10 ps liefert. Es wird ein Schrägstellungswinkel von 71° benötigt.

Der Schrägstellungsaufbau soll genau für den oben betrachteten Fall für eine Elektronenenergie von 30 keV den velocity mismatch vollständig kompensieren. Der Schrägstellungswinkel ist damit auf 71° festgelegt. Für Messungen mit anderen Elektronenenergien ist diese Kompensation nicht gegeben und es ergibt sich für  $t_{VM}$ :

$$t_{VM, \text{mit Schrägstellung}} = d \cdot \left| \sqrt{\frac{m}{2 \cdot E}} - \sqrt{\frac{m}{2 \cdot 30 \text{ keV}}} \right| \cdot \cos \alpha. \quad (3.3)$$

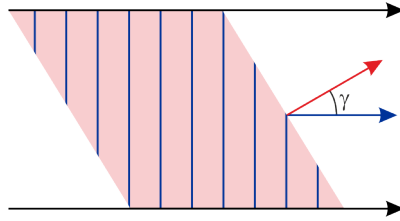
In Abbildung 3.8 ist der velocity mismatch in Abhängigkeit von der Elektronenenergie aufgetragen, wenn der Schrägstellungswinkel 71° beträgt. Im Bereich über 20 keV liegt  $t_{VM}$  unter 2.5 ps pro mm Probenbreite.



**Abbildung 3.8.:** Die Zeit  $t_{VM}$  pro mm Probenbreite wurde mit Gleichung 3.3 berechnet und in Abhängigkeit von der Elektronenenergie aufgetragen. Bei einem Schrägstellungswinkel von  $71^\circ$ , wird der velocity mismatch bei einer Elektronenenergie von 30 keV vollständig kompensiert. Für Elektronenenergien bis 20 keV liegt  $t_{VM}$  unter 2.5 ps/mm.

### 3.7. Schrägstellung von Laserpulsfronten

In der Regel sind bei Laserpulsen die Intensitätsfronten (im Folgenden Pulsfronten genannt) und Phasenfronten senkrecht zur Ausbreitungsrichtung ausgerichtet. Mit Hilfe eines dispersiven Mediums können jedoch die Intensitätsfronten relativ zu den Phasenfronten verkippt werden [13], wie in Abbildung 3.9 schematisch dargestellt. Die Phasenfronten (blau) sind senkrecht zur Ausbreitungsrichtung ausgerichtet, während die Pulsfront um einen Winkel  $\gamma$  dazu schräggestellt ist. Diese Schrägstellung lässt sich durch Betrachtung von Wellenpaketen erklärt. Dazu werden zunächst die Eigenschaften eines 3-dimensionalen Wellenpaketes erläutert und anschließend die Beugung am Gitter betrachtet. Die im Folgenden vorgestellte Herleitung stammt aus einem Skript von D. von der Linde [110].



**Abbildung 3.9.:** Schematische Darstellung einer schräggestellten Pulsfront [110]. Die Phasenfronten (blau) sind senkrecht zur Ausbreitungsrichtung ausgerichtet, während die Intensitätsfront (rot) um einen Winkel  $\gamma$  verkippt ist.

### 3.7.1. Ausbreitung von 3-dimensionalen Wellenpaketen

Ein 3-dimensionales Wellenpaket wird durch die Überlagerung ebener Wellen folgendermaßen beschrieben:

$$E(\vec{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \tilde{A}(\omega) e^{i\vec{k}(\omega)\vec{r}} e^{-i\omega t}. \quad (3.4)$$

$\tilde{A}(\omega)$  ist dabei die von der Frequenz  $\omega$  abhängige Amplitude.  $\vec{k}(\omega)$  ist der Wellenvektor und  $\vec{r}$  der Ort. Die spektrale Phase ist gegeben durch  $\varphi(\omega) = \vec{k}(\omega)\vec{r}$ . Die Taylorentwicklung der spektralen Phase um die zentrale Frequenz  $\omega_0$  ist

$$\varphi(\omega) = \varphi(\omega_0) + \varphi'(\omega_0)(\omega - \omega_0) + \frac{1}{2}\varphi''(\omega_0)(\omega - \omega_0)^2 + \dots \quad (3.5)$$

Im Folgenden werden  $\varphi(\omega_0)$  und  $\vec{k}(\omega_0)$  durch  $\varphi_0$  bzw.  $\vec{k}_0$  abgekürzt. Mit den Ableitungen wird genauso verfahren. Hier werden zur Vereinfachung zunächst nur die ersten beiden Terme berücksichtigt. Das Wellenpaket lässt sich dann wie folgt beschreiben:

$$\begin{aligned}
 E(\vec{r}, t) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \tilde{A}(\omega) \cdot e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{r} + i\vec{k}_0' \cdot \vec{r} \cdot (\omega - \omega_0)} e^{-i\omega t} \\
 &= e^{i\vec{k}_0' \cdot \vec{r} - i\omega_0 t} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \tilde{A}(\omega) \cdot e^{i\vec{k}_0' \cdot \vec{r} \cdot (\omega - \omega_0)} e^{-i\omega t + i\omega_0 t} \\
 &= e^{i\vec{k}_0' \cdot \vec{r} - i\omega_0 t} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \tilde{A}(\omega) \cdot e^{i\Omega T_g} e^{-i\Omega t} \\
 &= e^{i\vec{k}_0' \cdot \vec{r} - i\omega_0 t} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega \tilde{A}(\Omega) \cdot e^{-i\Omega(t - T_g)}.
 \end{aligned} \tag{3.6}$$

Dabei ist  $T_g = \vec{k}_0' \cdot \vec{r}$  die Gruppenlaufzeit und  $\Omega = \omega - \omega_0$ . Vereinfacht lässt sich das Wellenpaket nun durch das Produkt einer ebenen Welle der Frequenz  $\omega_0$  und einer einhüllenden Funktion  $A$  beschreiben:

$$E(\vec{r}, t) = e^{-i(\omega_0 t - \vec{k}_0' \cdot \vec{r})} \cdot A(t - T_g) = e^{-i(\omega_0 t - \vec{k}_0' \cdot \vec{r})} \cdot A(t - v_g t). \tag{3.7}$$

Die Einhüllende verschiebt sich mit einer Gruppengeschwindigkeit  $v_g$ , die Form ändert sich dabei nicht. Daher ergeben sich die Orte konstanter Amplitude aus der Bedingung, dass  $t - T_g$  konstant ist. Die Ebenen konstanter Amplitude sind gegeben durch:

$$\vec{k}_0' \cdot \vec{r} / k_0' = \text{const.} + t / k_0' = \text{const.} + v_g t. \tag{3.8}$$

Diese Ebenen bewegen sich mit der Gruppengeschwindigkeit  $v_g$  in Richtung von  $\vec{k}_0'$ .

Die Bedingung für eine konstante Phase ist durch

$$-\omega_0 t + \vec{k}_0 \cdot \vec{r} = \text{const.} \quad \text{bzw.} \quad \vec{k}_0 \cdot \vec{r} / k_0 = \text{const.} + \omega_0 t / k_0 = \text{const.} + v_p t \tag{3.9}$$

gegeben. Diese Gleichung beschreibt die Ebenen gleicher Phase. Sie bewegen sich mit der Phasengeschwindigkeit  $v_p = \frac{\omega_0}{k_0}$  in Richtung von  $\vec{k}_0$ .

Bisher wurde der dritte Term der Taylorentwicklung der spektralen Phase nicht berücksichtigt. Aus dem dritten Term ergibt sich zum einen die Gruppenverzögerungsdispersion

(GDD = group delay dispersion)

$$\varphi'' = \vec{k}_0'' \cdot \vec{r} = \frac{dT_g}{d\omega} \quad (3.10)$$

und zum anderen die Gruppengeschwindigkeitsdispersion (GVD = group velocity dispersion)

$$\frac{dv_g}{d\omega} = -\frac{\varphi_0''}{(\varphi_0')^2}. \quad (3.11)$$

Wenn der dritte Term der Taylorentwicklung der spektralen Phase ebenfalls berücksichtigt wird, geht dieser Term in die Einhüllende  $A$  ein:

$$A(t - T_g) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega \tilde{A}(\Omega) \cdot e^{-i\Omega(t-T_g)} e^{-\frac{i}{2}\varphi_0''\Omega^2}. \quad (3.12)$$

Dieser Term ändert die Form der Einhüllenden und führt somit zu einer Änderung der Pulsdauer. Die Pulsdauer ist gegeben durch

$$(\Delta t)^2 = (\Delta t_0)^2 + (\varphi_0'')^2 (\Delta \omega)^2. \quad (3.13)$$

$\Delta t_0$  ist der RMS-Wert der minimalen Pulsdauer,  $\Delta \omega$  die RMS-Bandbreite und  $\varphi_0''$  die Gruppenverzögerungsdispersion.

Die Ebenen konstanter Pulsdauer sind durch die Bedingung, dass der quadratische Term in der  $e$ -Funktion der Einhüllenden konstant ist, gegeben:

$$\varphi_0'' = \vec{k}_0'' \cdot \vec{r} = \text{const.} \quad (3.14)$$

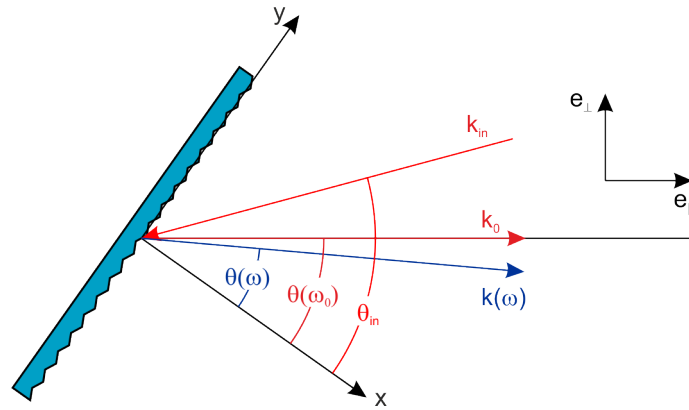
### 3.7.2. Schrägstellen von Pulsfronten mittels Gitter

Zur Schrägstellung der Pulsfronten relativ zu den Phasenfronten wird ein dispersives Medium benötigt, wie z.B. ein Gitter oder Prisma [45, 100, 15, 13]. Im Folgenden wird die Beugung am Gitter betrachtet. Dabei lässt sich die Richtung des gebeugten Strahls durch die Gittergleichung beschreiben:



$$\sin \theta(\omega) = \sin \theta_{in} + \frac{2\pi c}{g\omega} \nu. \quad (3.15)$$

Dabei ist  $\nu$  die Beugungsordnung,  $g$  die Gitterkonstante,  $\theta_{in}$  der Einfallswinkel,  $\theta(\omega)$  der Winkel des gebeugten Strahls und  $c$  die Lichtgeschwindigkeit. Im Folgenden wird nur die -1. Beugungsordnung betrachtet.



**Abbildung 3.10.:** Beugung am Gitter [110]. Eine einfallende ebene Welle mit dem Wellenvektor  $\vec{k}_{in}$  trifft mit einem Einfallswinkel  $\theta_{in}$  auf ein Gitter. Nach der Beugung am Gitter ist die Richtung von  $\vec{k}(\omega)$  frequenzabhängig. Der Wellenvektor der zentralen Wellenlänge  $k_0$  mit dem Ausfallswinkel  $\theta(\omega_0)$  ist eingezeichnet. Das Koordinatensystem ist durch das Gitter festgelegt: die x-Achse ist senkrecht und die y-Achse parallel zum Gitter.

Es wird nun der in Abbildung 3.10 dargestellte Fall betrachtet. Der Wellenvektor des gebeugten Strahls lässt sich bezüglich der Achsen senkrecht und parallel zum Gitter wie folgt beschreiben:

$$\vec{k}(\omega) = \frac{\omega}{c} \begin{bmatrix} \cos \theta(\omega) \\ \sin \theta(\omega) \end{bmatrix}. \quad (3.16)$$

Die erste und zweite Ableitung von  $\vec{k}(\omega)$  sind:

$$\vec{k}'(\omega) = \frac{1}{c} \begin{bmatrix} \cos \theta(\omega) \\ \sin \theta(\omega) \end{bmatrix} + \frac{\omega}{c} \frac{d\theta}{d\omega} \begin{bmatrix} -\sin \theta(\omega) \\ \cos \theta(\omega) \end{bmatrix} \quad (3.17)$$

und

$$\vec{k}''(\omega) = \left( \frac{2}{c} \frac{d\theta}{d\omega} + \frac{\omega}{c} \frac{d^2\theta}{d\omega^2} \right) \begin{bmatrix} -\sin \theta(\omega) \\ \cos \theta(\omega) \end{bmatrix} - \frac{\omega}{c} \left( \frac{d\theta}{d\omega} \right)^2 \begin{bmatrix} \cos \theta(\omega) \\ \sin \theta(\omega) \end{bmatrix}. \quad (3.18)$$

$\frac{d\theta}{d\omega}$  ergibt sich aus der ersten Ableitung der Gittergleichung:

$$\frac{d\theta}{d\omega} = -\frac{2\pi c}{\omega^2 g \cos \theta(\omega)}. \quad (3.19)$$

Der Winkel zwischen Pulsfront und Phasenfronten entspricht dem Winkel zwischen  $\vec{k}_0$  und  $\vec{k}_0'$ :

$$\cos \gamma = \frac{\vec{k}_0 \cdot \vec{k}_0'}{k_0 \cdot k_0'} \quad \text{bzw.} \quad \tan \gamma = \omega \left. \frac{d\theta}{d\omega} \right|_{\omega=\omega_0}. \quad (3.20)$$

Einsetzen der Ableitung der Gittergleichung in Gleichung 3.20 liefert:

$$\tan \gamma = \frac{\lambda_0}{g \cos(\theta_0)} \quad (3.21)$$

mit der zentralen Wellenlänge  $\lambda_0$  und dem zugehörigen Beugungswinkel  $\theta_0$ .

Die Pulsverbreiterung ist durch die zweite Ableitung des Wellenvektors gegeben:

$$\begin{aligned} \vec{k}''(\omega) &= -\frac{4\pi^2 c}{g^2 \omega^3 \cos^3 \theta(\omega)} \left( \cos \theta(\omega) \begin{bmatrix} \cos \theta(\omega) \\ \sin \theta(\omega) \end{bmatrix} - \sin \theta(\omega) \begin{bmatrix} -\sin \theta(\omega) \\ \cos \theta(\omega) \end{bmatrix} \right) \\ &= -\frac{4\pi^2 c}{g^2 \omega^3 \cos^3 \theta(\omega)} \cdot \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}. \end{aligned} \quad (3.22)$$

Damit ist die Richtung von  $\vec{k}_0''$  senkrecht zum Gitter. Daraus folgt, dass die Ebenen gleicher Pulsdauer parallel zum Gitter sind.

Die Gruppenverzögerungsdispersion lässt sich aus dem Skalarprodukt  $\vec{k}_0'' \cdot \vec{r}$  berechnen:

$$\varphi_0'' = -\frac{\lambda_0^3 d}{2\pi g^2 c^2 \cos^2 \theta_0}. \quad (3.23)$$

Wird ein zweites Gitter parallel zum ersten Gitter im Abstand  $d$  aufgestellt, so wird an dieser Stelle die Pulsverbreiterung gestoppt.

### 3.7.3. Aufbau der Schrägstellung

Im RHEED-Experiment soll die Schrägstellung der Pulsfronten auf eine Elektronenenergie von 30 keV angepasst werden. Dazu wird ein Schrägstellungswinkel von etwa  $71^\circ$  benötigt. Das Gitter wird hier in Littrow-Geometrie verwendet. Das bedeutet, dass die -1. Ordnung in Richtung des einfallenden Strahls gebeugt wird. Aus der Gittergleichung 3.15 ergibt sich dann folgender Zusammenhang zwischen Winkel des Gitters und der Strichzahl:

$$g = \frac{\lambda_0}{2 \sin \theta_0} . \quad (3.24)$$

Einsetzen in Gleichung 3.21 liefert den Zusammenhang zwischen Einfallswinkel  $\theta_0$  und dem Schrägstellungswinkel  $\gamma$ :

$$\tan \gamma = 2 \tan \theta_0 . \quad (3.25)$$

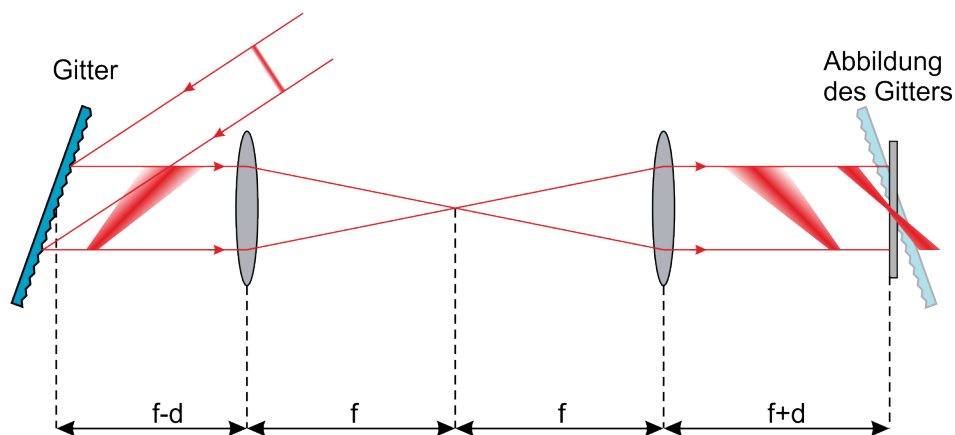
Für einen Schrägstellungswinkel von  $\gamma = 71^\circ$  ergibt sich für den Winkel  $\theta_0$  ein Wert von  $53^\circ$ . Mit Gleichung 3.24 ergibt sich bei einer zentralen Wellenlänge von 800 nm, dass das Gitter 2000 Striche pro mm haben muss.

Hinter dem Gitter kommt es wie in Abschnitt 3.7.2 beschrieben zu einer Pulsverbreiterung. Um im Experiment die Zeitauflösung zu verbessern, wird aber nicht nur der richtige Schrägstellungswinkel, sondern auch eine kurze Pulsdauer benötigt. Diese ist durch eine sogenannte “zero dispersion delay line” zu erreichen, einem optischen Aufbau, der die Pulsverbreiterung wieder rückgängig macht. Im Experiment wird eine 4f-Abbildung mit einem 1:1-Teleskop genutzt. Die beiden Linsen haben dabei den Abstand der doppelten Brennweite  $2f$ . Ein solcher Aufbau ist in Abbildung 3.11 dargestellt.

Der Strahl trifft auf das erste Gitter. Durch das Gitter wird die Intensitätsfront relativ zu den Phasenfronten verkippt. Gleichzeitig findet eine Pulsverbreiterung statt, die mit dem Abstand zum Gitter nach Gleichungen 3.13 und 3.23 zunimmt. Das Gitter wird durch das Teleskop im Abstand  $4f$  abgebildet, hier als Gitter 2 dargestellt. Der Puls hat in der Ebene des zweiten Gitters die gleiche Pulsdauer wie zu Beginn, die Intensitätsfronten bleiben jedoch zu den Phasenfronten verkippt. Wird an dieser Stelle ein Gitter eingesetzt, hat

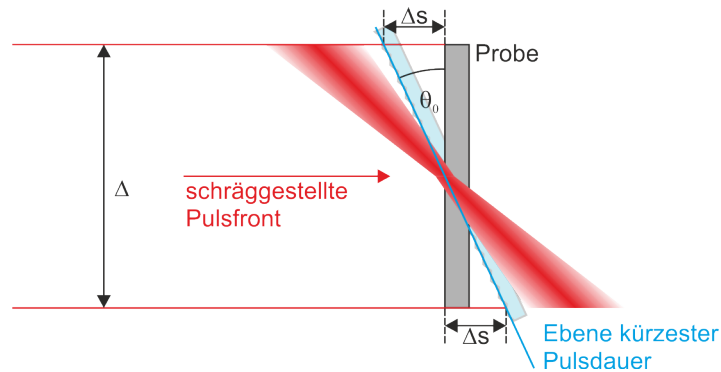
der Puls hinter dem Gitter die gleiche Pulsdauer wie vor dem ersten Gitter. Intensitäts- und Phasenfronten sind gleich orientiert.

Bei dem Teleskopaufbau spielt der Abstand des schrägstellenden Gitters zu den Linsen keine Rolle. Man erhält eine 1:1-Abbildung, wenn der Abstand des Gitters zur ersten Linse auf  $f - d$  verkleinert wird. Der Abstand von der zweiten Linse zur Abbildung vergrößert sich dann auf  $f + d$ . Dieser Abstand ist kleiner als die doppelte Brennweite und muss im Experiment größer sein als der Abstand zwischen Fenster und Probe, der etwa 20 cm beträgt. Daher wurden Linsen mit 150 mm Brennweite gewählt.



**Abbildung 3.11.:** 4f-Abbildung des Gitters mit einem 1:1-Teleskop [110]. Ein kurzer Laserpuls trifft auf ein Gitter, wo die Pulsfront schräggestellt wird. Gleichzeitig kommt es mit zunehmendem Abstand zum Gitter zu einer größer werdenden Pulsverbreiterung. Mit der 1:1-Abbildung durch ein Teleskop wird diese Pulsverbreiterung rückgängig gemacht. Am Ort der Abbildung des Gitters hat der Puls seine ursprüngliche Dauer.

Um im Experiment die optimale Zeitauflösung zu erhalten, müsste die Probe parallel zu den Ebenen gleicher Pulsdauer stehen, damit der Puls auf der gesamten Probenbreite die gleiche Dauer hat. Die Probe müsste also genau in der Ebene des Abbildes des Gitters stehen. Da im Experiment der Laserpuls jedoch senkrecht auf die Probe trifft, variiert die Pulsdauer auf der Probe.



**Abbildung 3.12.:** Pulsdauer an der Probenposition. Die Probe ist durch den senkrechten Einfall bezüglich der Abbildung des Gitters verkippt. Daher nimmt die Pulsdauer am Ort der Probe zu den Kanten hin zu. Im oberen Bereich ist die kürzeste Pulsdauer schon vor der Probe erreicht, während sie im unteren Bereich noch nicht erreicht ist. Aus dem Abstand  $\Delta s$  lässt sich die maximale Pulsdauer auf der Probe berechnen. Die Abbildung ist angelehnt an [110].

In Abbildung 3.12 ist schematisch dargestellt, wie die maximale Pulsdauer auf der Probe bestimmt werden kann. Der schräggestellte Laserpuls trifft senkrecht auf die Probe. Die Ebene konstanter Pulsdauer ist blau eingezeichnet. In dem eingezeichneten Fall handelt es sich um die Ebene der kürzesten Pulsdauer, da in der Ebene des Gitters die ursprüngliche Pulsdauer  $\Delta t_0$  wieder erreicht wird. Im unteren Teil der Probe befindet sich die Ebene der kürzesten Pulsdauer hinter der Probe. Das bedeutet, dass der Puls noch nicht die kürzeste Pulsdauer erreicht hat. Im oberen Bereich der Probe befindet sich die Ebene der kürzesten Pulsdauer vor der Probe. Das bedeutet, dass sich die Pulsdauer bis zur Probe wieder verlängert hat.

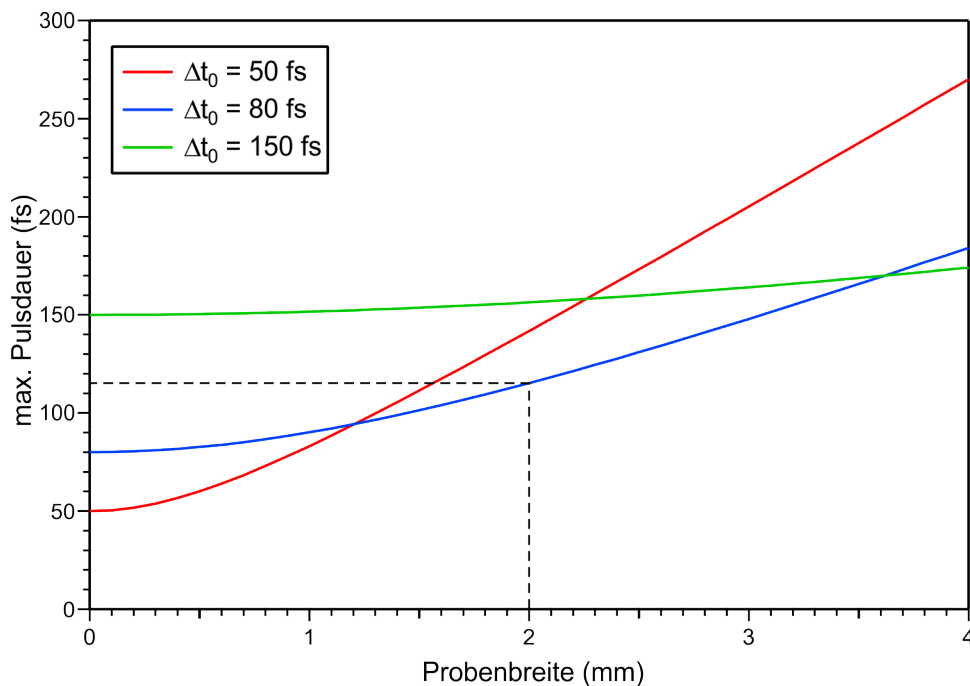
Die zeitliche Verbreiterung hängt von der Breite der Probe bzw. der Breite des Laserpulses ab. Die maximale Pulsdauer lässt sich durch Einsetzen der zweiten Ableitung der spektralen Phase (Gleichung 3.23) für den Abstand  $\Delta s = \frac{1}{2} \Delta \tan \theta_0$  in Gleichung 3.13 berechnen:

$$(\Delta t)^2 = (\Delta t_0)^2 + \left( -\frac{\lambda_0^3 \Delta \tan \theta_0}{4\pi g^2 c^2 \cos^2 \theta_0} \right)^2 (\Delta \omega)^2. \quad (3.26)$$

$\Delta t$  ist hier die Pulsdauer am Probenrand,  $\Delta t_0$  die Pulsdauer vor dem ersten Gitter und  $\Delta \omega$  die Bandbreite. Für gaußförmige Pulse lässt sich diese schreiben als

$$\Delta\omega = \frac{1}{2\Delta t_0}. \quad (3.27)$$

Die maximale Pulsdauer an den Probenrändern ist in Abbildung 3.13 als Funktion der Probenbreite für verschiedene Pulsdauern  $\Delta t_0$  dargestellt. Je kürzer die ursprüngliche Pulsdauer ist, desto stärker ist die Pulsverbreiterung. Für Probenbreiten von etwa 2 mm liefert eine Pulsdauer von 80 fs die kürzeste Pulsdauer an den Probenrändern, die etwa 114 fs beträgt (gestrichelte Linie).



**Abbildung 3.13.:** Pulsdauer an den Probenrändern. Für drei verschiedene Pulsdauern  $\Delta t_0$  wurde die Pulsdauer an den Probenrändern mit Gleichung 3.26 in Abhängigkeit von der Probenbreite ermittelt. Je länger  $\Delta t_0$ , ist desto schwächer ist die Pulsverbreiterung. Für Proben mit einer Breite von etwa 2 mm ist ein  $\Delta t_0$  von 80 fs optimal. Es resultiert daraus eine Pulsdauer von 114 fs an den Probenrändern (gestrichelte Linie).

Diese Pulsverbreiterung an den Probenrändern lässt sich nur verhindern, wenn das Gitter parallel zur Probe aufgebaut ist. D. Kreier und P. Baum konnten zeigen, dass ein solcher Aufbau möglich ist, wenn der Laserpuls unter streifendem Einfall auf das Gitter trifft und die Ausbreitungsrichtung der verwendeten Beugungsordnung senkrecht zum

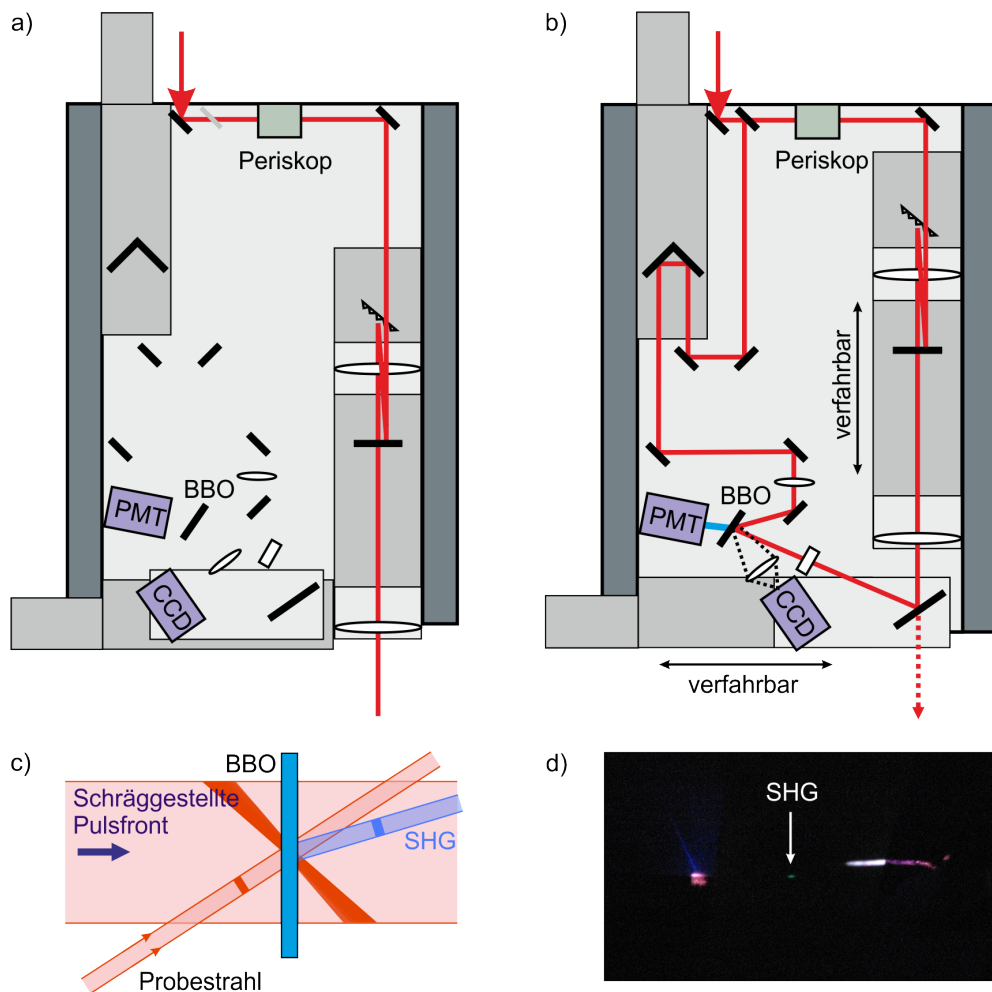
Gitter ist [69]. Dabei geht für große Schrägstellungswinkel zu viel Intensität in andere Beugungsordnungen, sodass die Intensität zum Anregen der Probe nicht ausreicht.

#### 3.7.4. Diagnostik

Ein Diagnostikaufbau soll die Messung der Pulsdauer am Ort der Probe sowie des Winkels der Schrägstellung ermöglichen. Dazu wurde der in Abbildung 3.14 gezeigte Aufbau in Zusammenarbeit mit Carla Streubühr entwickelt und anschließend in Betrieb genommen. Mit diesem ist es möglich, zwischen Messbetrieb (a) und Diagnostikbetrieb (b) zu wechseln, indem der Schrägstellungsaufbau, bestehend aus Gitter und Teleskop, zurückgeschoben wird und ein Spiegel zur Einkopplung in die Diagnostik in den Strahlengang gefahren wird.

Bei der Diagnostik handelt es sich um einen Kreuzkorrelator, bei dem der schräggestellte Puls von dem unveränderten Puls abgefragt wird. Der schräggestellte Puls wird dazu auf einen BBO gelenkt. Der BBO muss, genau wie die Probe bei der Messung, den Abstand der vierfachen Brennweite zum Gitter haben. Um die Intensität auf dem BBO zu erhöhen und dabei den Schrägstellungswinkel nicht zu verändern, wird der schräggestellte Puls mit einer Zylinderlinse als Linie auf den BBO fokussiert. Vor dem Schrägstellungsaufbau kann durch einen Strahlteiler der unveränderte Strahl ausgekoppelt werden, um den schräggestellten Puls abzufragen. Er durchläuft eine verfahrbare Verzögerungsstrecke und wird ebenfalls auf den BBO fokussiert. Dabei ist zu beachten, dass dieser Strahl als möglichst kleiner Punkt auf den BBO fokussiert sein muss.

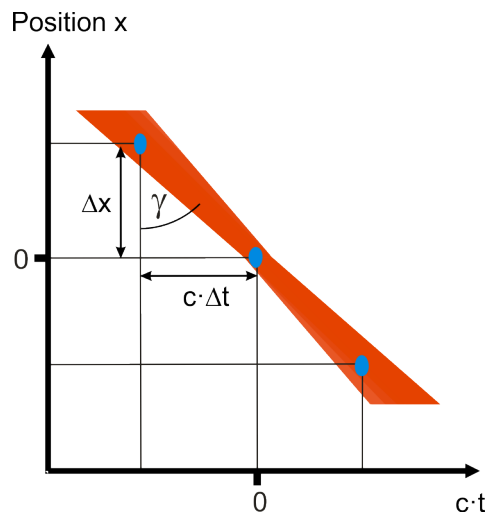
Treffen beide Laserpulse zeitgleich auf den BBO, so wird die zweite Harmonische genau im Winkel zwischen beiden einfallenden Strahlen erzeugt, wie in Abbildung 3.14 c) schematisch dargestellt ist. Auf dem Foto in Abbildung 3.14 d) ist dies als schwacher blauer Punkt zwischen den beiden durchgehenden Strahlen zu erkennen. Links ist der abfragende Punkt zu erkennen und rechts der schräggestellte Puls, der als Linie fokussiert wurde. Um Auskunft über die Pulsdauer zu erhalten wird die SHG mit einem Photoelektronenvervielfacher (PMT = photomultiplier tube) detektiert. Wird der Weg des abfragenden Pulses durch Verfahren des Retroreflektors auf der Verzögerungsstrecke verändert, so ändert sich das Signal der SHG. Treffen beide Pulse zeitlich versetzt auf den BBO, wird keine SHG erzeugt. Maximal wird das Signal, wenn beide Pulse genau zeitgleich auftreffen.



**Abbildung 3.14.:** a) Messbetrieb [117]: Der Schrägstellungsaufbau bestehend aus Gitter und Teleskop ist an die RHEED-Kammer herangefahren, so dass der Abstand zwischen Gitter und Probe  $4f$  entspricht. b) Diagnostikbetrieb [117]: Der Schrägstellungsaufbau wird zurückgefahren um die schräggestellte Pulsfront mit einem Spiegel auf einen BBO zu lenken. Mit einer Zylinderlinse wird der Strahl dabei zu einer Linie fokussiert. Durch einen Strahlteiler wird ein Teil des nicht schräggestellten Pulses ausgekoppelt, durchläuft eine Verzögerungsstrecke und wird als Punkt auf den BBO fokussiert. Hinter dem BBO wird das Kreuzkorrelationssignal beider Pulse mittels Photomultiplier detektiert. c) Schematische Darstellung des Kreuzkorrelators: Von links trifft die schräggestellte Pulsfront auf den BBO. Von der Seite trifft der fokussierte abfragende Puls auf den BBO. Wenn die schräggestellte Pulsfront und der abfragende Puls zeitlich und räumlich überlappen, wird die SHG im Winkel zwischen beiden Strahlen erzeugt. d) Foto des gemessenen Signals: Rechts ist als Linie der schräggestellte Puls und links der abfragende Puls zu erkennen. In der Mitte ist als schwacher blauer Punkt die SHG zu erkennen.



Die zeitliche Halbwertsbreite des gemessenen Signals hängt zum einen von der Pulsdauer und zum anderen von der Fokussierung des abfragenden Punktes ab. Durch Defokussierung wird ein breiter Bereich des schräggestellten Pulses abgefragt. Dadurch kommt es wieder zu einem velocity mismatch und somit zu einer Verbreiterung des Messsignals. Bei einem Schrägstellungswinkel von  $71^\circ$  ergibt sich eine zeitliche Verbreiterung von  $26.7\text{ fs}$  pro  $\mu\text{m}$  abgefragtem Bereich. Unter optimalen Bedingungen lässt sich der Strahl im Experiment auf etwa  $13\text{ }\mu\text{m}$  fokussieren. Dies begrenzt die Zeitauflösung auf etwa  $350\text{ fs}$ .



**Abbildung 3.15.:** Winkelbestimmung mit der Diagnostik. An verschiedenen Positionen auf der Probe wird das Kreuzkorrelationssignal bestimmt. Durch Auftragen der Ankunftszeit des Korrelationssignals  $t$  multipliziert mit der Lichtgeschwindigkeit  $c$  über der Position  $x$  lässt sich der Schrägstellungswinkel  $\gamma$  bestimmen.

Mit dem Punkt kann die schräggestellte Linie abgerastert werden. So kann die Pulsdauer an verschiedenen Orten der Probe gemessen werden. Gleichzeitig gibt die zeitliche Verschiebung des Signals zusammen mit der Position des abgefragten Bereichs Aufschluss über den Schrägstellungswinkel. Dies ist in Abbildung 3.15 schematisch dargestellt. Die Ankunftszeit  $t$  multipliziert mit der Lichtgeschwindigkeit  $c$  und der Ort  $x$  auf der Probe sind in Abhängigkeit voneinander aufgetragen. Es kann so der Schrägstellungswinkel ausgewertet werden. Es ergibt sich für den Winkel

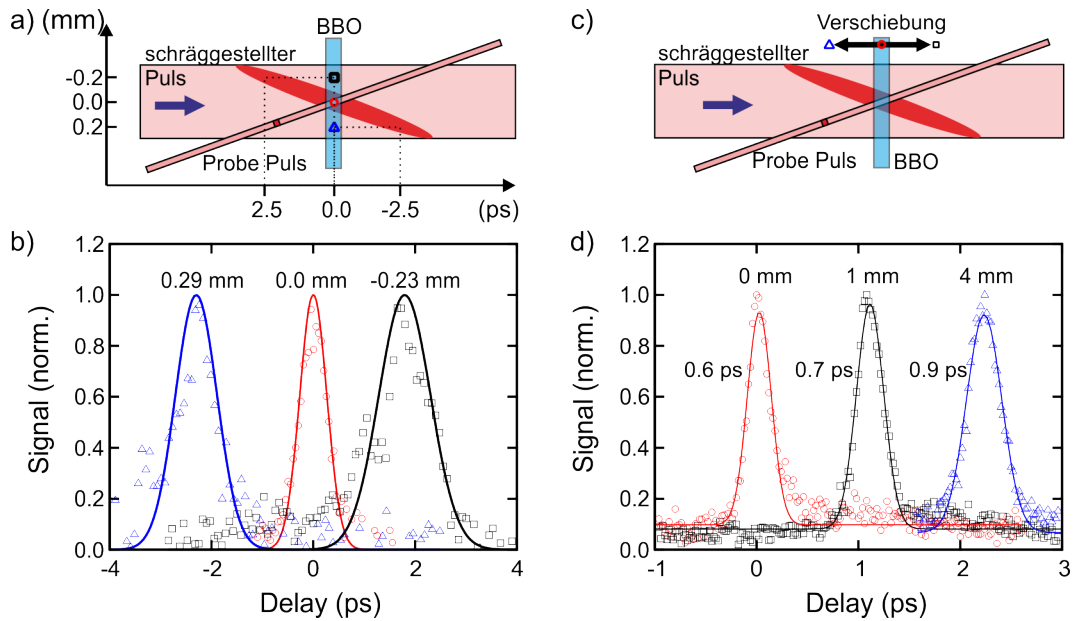
$$\gamma = \arctan\left(\frac{c \cdot \Delta t}{\Delta x}\right) \quad (3.28)$$

mit der zeitlichen Verschiebung  $\Delta t$  der Korrelationssignale und der Änderung der Position des abgefragten Bereiches  $\Delta x$ .

Zusätzlich lässt sich durch Verschieben des BBOs der Abstand zum Gitter verändern und es ist so möglich, Informationen über die Pulsdauer in Abhängigkeit von der Probenposition zu bekommen.

### 3.7.5. Charakterisierung der schräggestellten Pulsfronten mittels der Diagnostik

In Zusammenarbeit mit Carla Streubühr wurde der Diagnostikaufbau justiert und in Betrieb genommen. Gemeinsam wurden Messungen des Kreuzkorrelationssignals durchgeführt. Die Auswertung dieser Daten wurde von Carla Streubühr übernommen. In Abbildung 3.16 sind diese Messungen zusammengefasst [105, 119]. Es wurde zunächst die auf den BBO fokussierte Linie abgerastert, wie in 3.16 a) dargestellt ist. Darunter sind in b) Kreuzkorrelationssignale von drei verschiedenen Positionen auf dem BBO dargestellt. Die zeitliche und räumliche Verschiebung wurde jeweils ermittelt. Es ergab sich daraus ein Schrägstellungswinkel von etwa  $71^\circ$  [105]. Bei den Kreuzkorrelationssignalen ist zu erkennen, dass in der mittleren Position die kürzeste Pulsdauer zu beobachten ist. Zu den Rändern des BBOs hin nimmt diese zu. Zusätzlich ist, wie in 3.16 c) dargestellt, die Position des BBOs variiert worden. In 3.16 d) sind die zugehörigen Kreuzkorrelationssignale aufgetragen. Die Abhängigkeit der Pulsdauer von der BBO-Position wurde bestimmt. Durch Verschieben des BBOs aus der optimalen Position heraus wird die gemessene Pulsdauer länger.

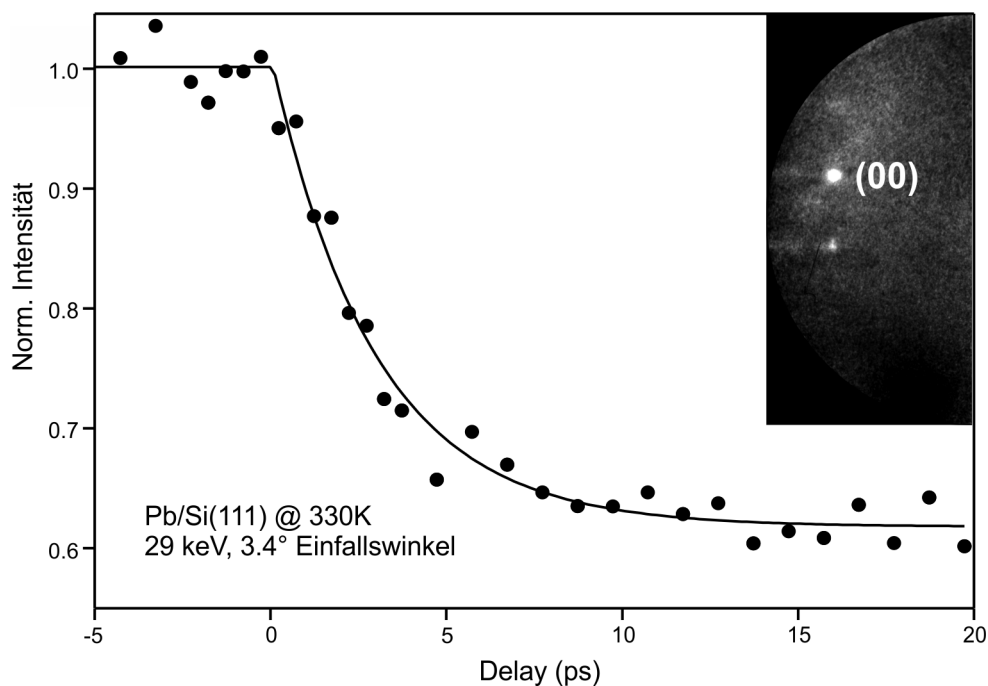


**Abbildung 3.16.:** Charakterisierung der Schrägstellung [119]. a) Schematische Darstellung des in b) angewandten Messprinzips. Die auf den BBO fokussierte schräggestellte Pulsfront wird mit dem abfragenden Puls abgerastert. b) Das Kreuzkorrelationssignal ist exemplarisch für drei verschiedene Positionen auf dem BBO gezeigt. c) Schematische Darstellung des Messprinzips in d). Der BBO wurde verschoben und somit der Abstand zwischen Gitter und BBO variiert. d) Kreuzkorrelationssignale für drei verschiedene BBO-Positionen.

### 3.7.6. Optimierung des Schrägstellungsaufbaus im RHEED-Experiment

Zur Optimierung der Zeitauflösung des zeitaufgelösten RHEED wird der Schrägstellungsaufbau an die UHV-Kammer gefahren, so dass der Abstand zwischen Gitter und Probe etwa der 4-fachen Brennweite der Teleskoplinsen entspricht. Um den Schrägstellungsaufbau zu optimieren, wurden zeitaufgelöste Messungen an Bleiinseln auf Silizium durchgeführt (Details zur Präparation in Abschnitt 4.3.2). Die Beugungsintensität des (00)-Reflexes wurde für jeden Zeitschritt ausgewertet. Die Intensität des Reflexes wurde dabei bestimmt, indem das vertikale Intensitätsprofil des Reflexes durch eine Lorentz-Funktion angepasst wurde. Die Intensität ergibt sich aus der Differenz zwischen Intensitätsmaximum und Untergrund. Die so bestimmte Intensität wird anschließend auf die

Intensität ohne Anregung der Probe normiert. Die normierte Intensität des (00)-Reflexes ist in Abbildung 3.17 als Funktion der Verzögerungszeit zwischen Pump- und Probe-Puls  $\Delta t$  aufgetragen. Vor dem Zeitnullpunkt ist die normierte Intensität konstant, da die Abfrage vor der Anregung erfolgt. Im zeitlichen Überlapp ist ein Intensitätseinbruch aufgrund des Debye-Waller Effektes zu beobachten. Durch Elektron-Phonon-Kopplung heizt sich nach der Laseranregung das Phononensystem auf und das mittlere Auslenkungsquadrat der Atome wird größer, was mit einer Abnahme der Intensität verbunden ist.

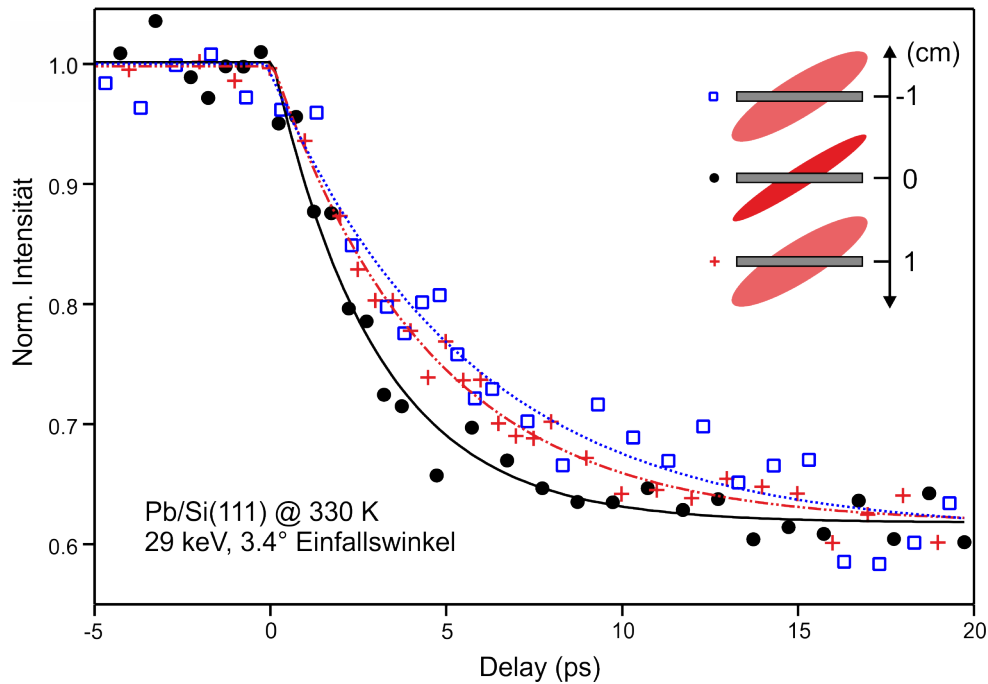


**Abbildung 3.17.:** Zeitaufgelöste Messung an Bleiinseln auf Silizium. Die normierte Intensität des (00)-Reflexes ist über der Verzögerungszeit (Delay) zwischen Pump- und Probe-Puls aufgetragen. Es wurde eine Zeitkonstante von 3 ps für den exponentiellen Abfall der Intensität bestimmt.

Der zeitliche Verlauf der normierten Intensität wird zunächst durch eine exponentiell abfallende Funktion

$$I_{norm}(t) = \frac{I(t)}{I_{90K}} = 1 - \Theta(t) \cdot \Delta I \cdot (1 - \exp(-t/\tau)) \quad (3.29)$$

beschrieben.  $\Delta I$  ist dabei der Intensitätseinbruch und  $\tau$  die Zeitkonstante. Diese Beschreibung des zeitlichen Intensitätsverlaufs wird häufig beispielsweise in der Transmissions-Elektronenbeugung (TED) verwendet [31, 75, 105]. Es hat sich herausgestellt, dass diese Beschreibung nur für kleine Intensitätseinbrüche gültig ist. Dies wird in Abschnitt 5.2.1 am Beispiel von Messungen an Bi/Si(111) ausführlich erläutert. Da es hier jedoch um die Optimierung der Zeitauflösung geht und keine Zeitkonstante für die Elektron-Phonon-Kopplung bestimmt wird, ist zunächst die Beschreibung durch Gleichung 3.29 ausreichend. Wichtig ist dabei nur, dass die Intensitätseinbrüche bei allen Messungen etwa gleich groß sind, was hier der Fall ist. Die aus dem Intensitätsverlauf bestimmte Zeitkonstante soll hier ein Maß für die Zeitauflösung sein. Der Schrägstellungsaufbau muss so eingestellt werden, dass die ermittelte Zeitkonstante möglichst kurz ist.



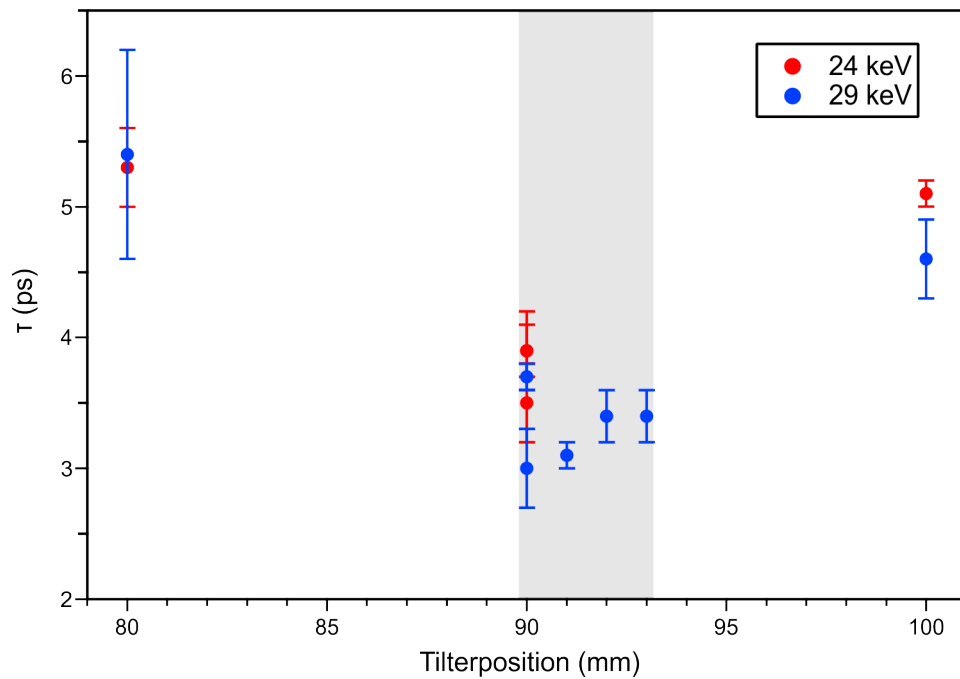
**Abbildung 3.18.:** Zeitaufgelöste Messungen bei verschiedenen Abständen von Gitter und Probe. Der Schrägstellungsaufbau wurde zwischen den Messungen um jeweils 1 cm verschoben. In der mittleren Position (schwarz) wurde mit 3.0 ps die kürzeste Zeitkonstante gemessen. Für die beiden anderen Positionen wurden Zeitkonstanten von 4.6 ps (rot) und 5.4 ps (blau) bestimmt.

Der Abstand von Schrägstellungsaufbau und Probe wurde variiert. In Abbildung 3.18 sind drei zeitaufgelöste Messungen dargestellt, bei denen der Abstand zwischen Probe und Gitter jeweils um 10 mm verändert wurde. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich die Zeitkonstanten unterscheiden. In der mittleren Position (schwarz) wurde mit 3.0 ps die kürzeste Zeitkonstante gemessen. Ist der Abstand zwischen Gitter und Probe zu gering, so ist die Pulsverbreiterung hinter dem Gitter noch nicht vollständig rückgängig gemacht worden (rot). Die Zeitkonstante lag bei dieser Messung bei 4.6 ps. Im Falle der dritten Messung ist der Abstand zwischen Gitter und Probe zu groß (blau) und der Puls hat sich hinter der optimalen Position zeitlich verbreitert. Eine Zeitkonstante von 5.4 ps wurde gemessen.

Es erfolgten weitere Messungen im Bereich der mittleren Position mit der kürzesten Zeitkonstante. In Abbildung 3.19 sind die Zeitkonstanten in Abhängigkeit von der Position des Schrägstellungsaufbaus aufgetragen. Die Angabe der Position bezieht sich auf die Mikrometerschrauben, mit denen der Aufbau um insgesamt 10 cm verfahren werden kann. In einem Bereich von etwa 3 mm konnte keine deutliche Änderung der gemessenen Zeitkonstante festgestellt werden (grau hinterlegt).

Es hat sich herausgestellt, dass Bleiinseln kein geeignetes Materialsystem sind, um die Zeitauflösung zu bestimmen. Die ausführliche Auswertung der Daten ist in Abschnitt 6 vorgestellt. Es wurde eine Anregungszeitkonstante an der Oberfläche von etwa 3.8 ps bestimmt. Diese Zeitkonstante ist zu groß, um durch Entfaltung der Messdaten einen genauen Wert für die Zeitauflösung zu erhalten. In aktuelleren Messungen, durchgeführt von T. Frigge, hat sich der Phasenübergang von Indium [79] als deutlich schneller erwiesen. Bei einer Elektronenenergie von 30 keV konnte eine Anregungszeitkonstante von 1 ps gemessen werden. Das zeigt, dass die Kompensation des velocity mismatch mit dem Schrägstellungsaufbau gelungen ist.

Ausgehend davon, dass der velocity mismatch bei 30 keV kompensiert wurde, lässt sich für die in dieser Arbeit verwendeten Elektronenenergien der velocity mismatch abschätzen. Aus Abbildung 3.8 lässt sich für 26 keV ein Wert von etwa 0.75 ps pro mm Probenbreite ablesen und für 29 keV ergibt sich ein Wert von etwa 0.2 ps pro mm Probenbreite.



**Abbildung 3.19.:** Zusammenfassung der Zeitkonstanten für verschiedene Positionen des Schrägstellungsaufbaus. Die Zeitkonstanten wurden für Messungen mit unterschiedlichen Abständen zwischen Gitter und Probe bestimmt. Es ist zu beobachten, dass die gemessene Zeitkonstante in einem Bereich von 3 mm keine deutliche Änderung aufweist und bei etwa 3 ps liegt (grau hinterlegter Bereich). Für eine große Abweichung von diesem Bereich ist ein deutlicher Anstieg der Zeitkonstante zu beobachten.



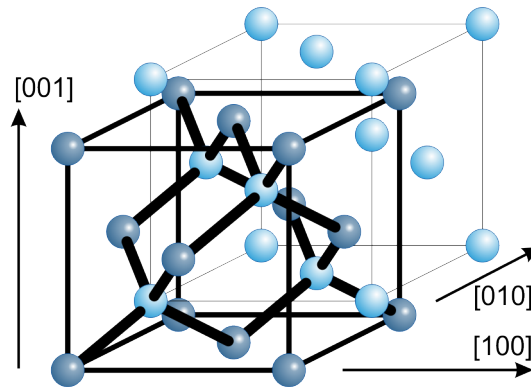


## 4. Materialsysteme

In diesem Kapitel werden die in dieser Arbeit verwendeten Materialsysteme vorgestellt: Bismuthfilme auf Silizium(111) und Bleiinseln auf Silizium(111). Als Substrat wurde dabei ein Siliziumwafer verwendet. Es wird kurz auf die verwendete Silizium(111)-Oberfläche eingegangen. Anschließend werden die Eigenschaften von Blei und Bismuth beschrieben. Diese zeichnen sich dadurch aus, dass sie keine Volumenlöslichkeit in Silizium aufweisen. Außerdem besitzen sie eine niedrige Oberflächen-Debye-Temperatur, wodurch beide für die zeitaufgelösten RHEED-Experimente geeignet sind.

### 4.1. Silizium

Silizium (Si) ist ein chemisches Element, das zu den Halbleitern gehört. Es hat die Ordnungszahl 14 und steht in der vierten Hauptgruppe. Im Volumen bildet es vier  $sp^3$ -Hybridisierungen und kristallisiert somit in Diamantstruktur, wie in Abbildung 4.1 dargestellt. Bei der Diamantstruktur handelt es sich um ein flächenzentriertes kubisches Gitter (fcc) (dunkelblau) mit zweiatomiger Basis. Das zweite Basisatom (hellblau) ist dabei um  $\frac{1}{4}$  der Raumdiagonale verschoben. Die Bindungslänge beträgt  $2.35 \text{ \AA}$  und der Bindungswinkel ist  $109.47^\circ$ . Die Gitterkonstante der Einheitszelle ist bei Raumtemperatur  $5.43 \text{ \AA}$  [23].



**Abbildung 4.1.:** Diamantstruktur von Silizium. Das Silizium-Gitter ist ein flächenzentriertes kubisches Gitter (blau) mit zweiatomiger Basis. Das zweite Basisatom (hellblau) ist um  $\frac{1}{4}$  der Raumdiagonale verschoben.

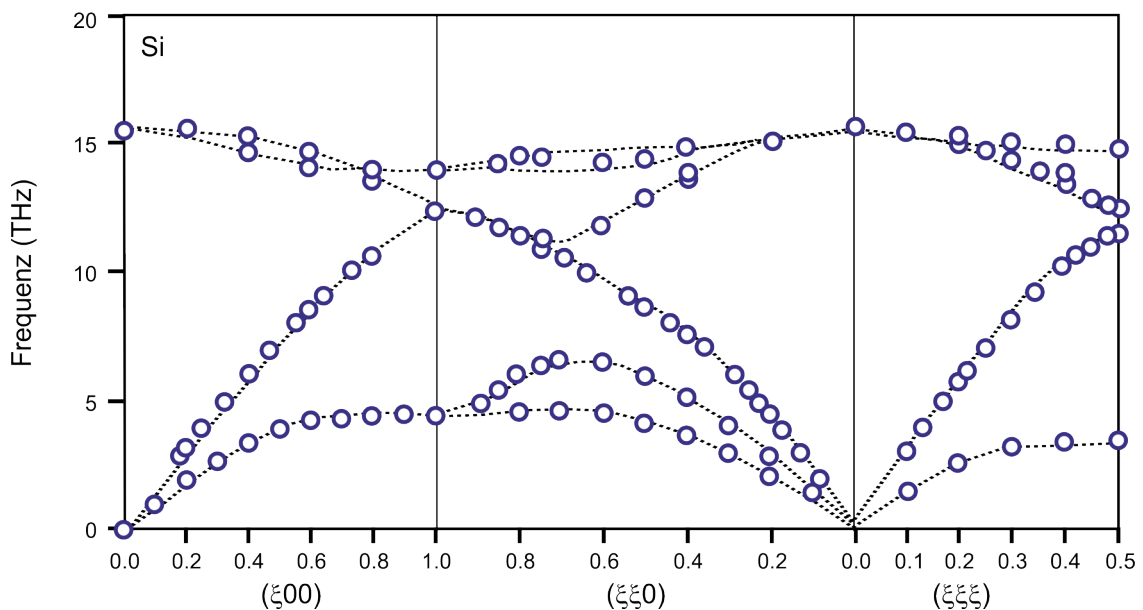
Materialeigenschaft	Wert
Struktur	Diamantstruktur
Gitterkonstante	5.43 Å
Atomabstand	2.35 Å
Atommasse	28.09 u
Dichte	2336 $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$
Schmelzpunkt	1683 K (1410 °C)
spezifische Wärmekapazität $c$	702 $\frac{\text{J}}{\text{kg K}}$
Wärmeleitfähigkeit $\kappa$ bei 80 K	1000 $\frac{\text{W}}{\text{K m}}$
Volumen-Debye-Temperatur $\Theta_{D,bulk}$	648 K
transversale Schallgeschwindigkeit $v_t$ bei 298 K	5845 m/s
longitudinale Schallgeschwindigkeit $v_l$ bei 298 K	8433 m/s
Absorptionslänge $\alpha^{-1}$ für 800 nm	12732 nm
Reflektivität $r$ für 800 nm	0.33

**Tabelle 4.1.:** Materialeigenschaften von Silizium [40, 72].

Silizium besitzt als Halbleiter eine direkte Bandlücke von 3.4 eV und eine indirekte Bandlücke bei Raumtemperatur von 1.12 eV [68]. Im Experiment werden zum Anregen der Oberfläche Laserpulse mit einer Wellenlänge von 800 nm verwendet. Dies entspricht einer Photonenenergie von 1.55 eV. Zur Überwindung der direkten Bandlücke sind daher

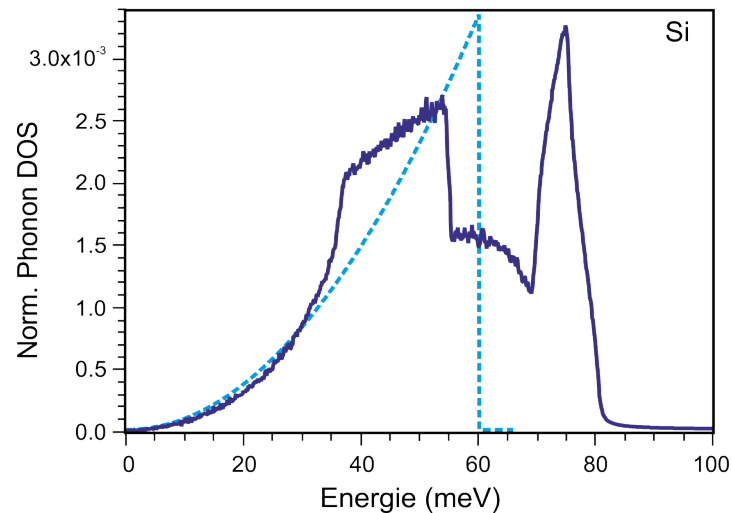
drei Photonen nötig. Die Wahrscheinlichkeit der Elektron-Loch-Paar-Erzeugung ist beim direkten Übergang somit gering. Die indirekte Bandlücke ist kleiner als die Photonenenergie, allerdings wird für den indirekten Übergang ein Impulsübertrag benötigt. Es müssen Phononen erzeugt oder vernichtet werden. Silizium ist dadurch nahezu transparent für die verwendeten Laserpulse. Die Eindringtiefe beträgt  $12.7\ \mu\text{m}$  [8]. Das Substrat wird somit im Experiment nur wenig angeregt. Zudem kann durch die hohe Wärmeleitfähigkeit von Silizium von  $1000\ \text{WK}^{-1}\text{m}^{-1}$  [72] schnell abtransportiert werden. Die Substrattemperatur kann somit als konstant angenommen werden [70]. In Tabelle 4.1 sind einige weitere Materialkonstanten von Silizium zusammengefasst.

Die Phononen-Dispersionsrelation von Silizium nach [71] mit Daten aus der Neutronenstreuung [87, 103] ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Es sind verschiedene akustische Phononenzweige dargestellt. Deren Maxima liegen bei etwa 4 THz und 12 THz. Dies entspricht Energien von 17 bzw. 50 meV. Darüber liegen optische Phononenzweige bei einer Frequenz von etwa 15 THz bzw. 63 meV.



**Abbildung 4.2.:** Phononen-Dispersionsrelation von Silizium ist entlang verschiedener Symmetrieachsen aufgetragen [71]. Die eingezeichneten Kreise sind Daten aus Neutronenstreuungsexperimenten von G. Nilsson und D. Strauch [87, 103]. Die Maxima der akustischen Phononenzweige liegen bei etwa 4 THz und 12 THz. Darüber liegen optische Phononenzweige.

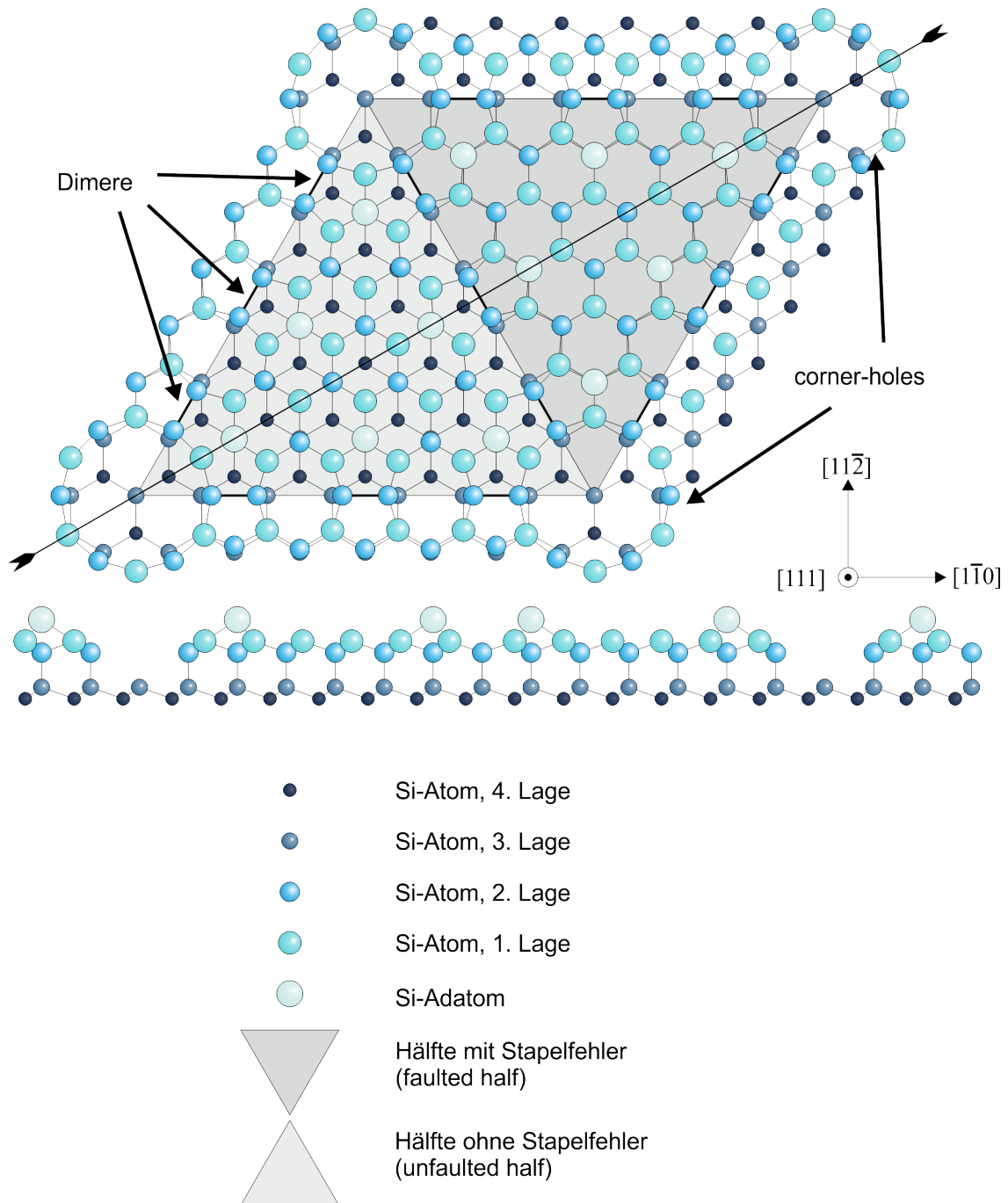
Abbildung 4.3 zeigt die phononische Zustandsdichte (DOS = density of states) von Silizium. Die hellblaue Kurve wurde mit der Debye-Näherung berechnet. Als dunkelblaue Kurve ist die von R. Meyer berechnete phononische Zustandsdichte dargestellt. Ausführlichere Informationen zu den Berechnungen sind in der Arbeit von A. Hanisch-Blicharski zu finden [41].



**Abbildung 4.3.:** Normierte phononische Zustandsdichte von Silizium [41]. Die Debye-Näherung der phononischen Zustandsdichte ist als hellblaue gestrichelte Kurve eingezeichnet. Die berechnete Zustandsdichte ist in dunkelblau eingezeichnet. In der Debye-Näherung steigt die Zustandsdichte quadratisch an bis zu einer Energie von  $E = \hbar\omega_D = 60 \text{ meV}$ . Die berechnete Zustandsdichte schneidet bei etwa  $80 \text{ meV}$  ab. Für niedrige Energien stimmen beide Kurven gut überein.

#### 4.1.1. Silizium(111)-Oberfläche

In dieser Arbeit wurde als Substrat ein Siliziumwafer mit (111)-Orientierung verwendet. Für Oberflächenatome einer nicht rekonstruierten Oberfläche gibt es zwei Möglichkeiten: Atome mit einer Bindung zur darunterliegenden Schicht und drei ungesättigten Bindungen und Atome mit drei Bindungen zur darunterliegenden Schicht und einer ungesättigten Bindung. Energetisch günstiger ist eine einzelne freie Bindung pro Atom. Daher besitzen die Oberflächenatome der (111)-Oberfläche drei Bindungen zur darunterliegenden Schicht und eine freie Bindung.



**Abbildung 4.4.:** DAS-Modell der  $(7 \times 7)$ -rekonstruierten Si(111)-Oberfläche nach K. Takayanagi [106], erstellt von R. Hild [48].

Durch Absättigen der freien Bindungen kann die Oberflächenenergie abgesenkt werden und es bildet sich eine Oberflächenrekonstruktion aus. Bei Raumtemperatur bildet sich die  $(2 \times 1)$ -Rekonstruktion aus [88]. Durch Erhitzen auf Temperaturen  $> 200^\circ\text{C}$  entsteht eine Mischung aus Domänen, die eine  $(1 \times 1)$ -,  $(5 \times 5)$ - oder  $(7 \times 7)$ -Rekonstruktion aufweisen. Die energetisch günstigste Struktur ist die  $(7 \times 7)$ -Rekonstruktion [74, 81], bei der die Zahl der freien Bindungen der nicht rekonstruierten Fläche von 49 auf 19 reduziert wird. Diese Rekonstruktion kann durch Erhitzen der Probe über  $850^\circ\text{C}$  erzeugt werden. Dort findet ein reversibler Phasenübergang von der  $(1 \times 1)$ - zur  $(7 \times 7)$ -Rekonstruktion statt. In Abbildung 4.4 ist das DAS-Modell (DAS = dimer adatom stacking fault) der  $(7 \times 7)$ -Rekonstruktion nach K. Takayanagi [106] dargestellt.

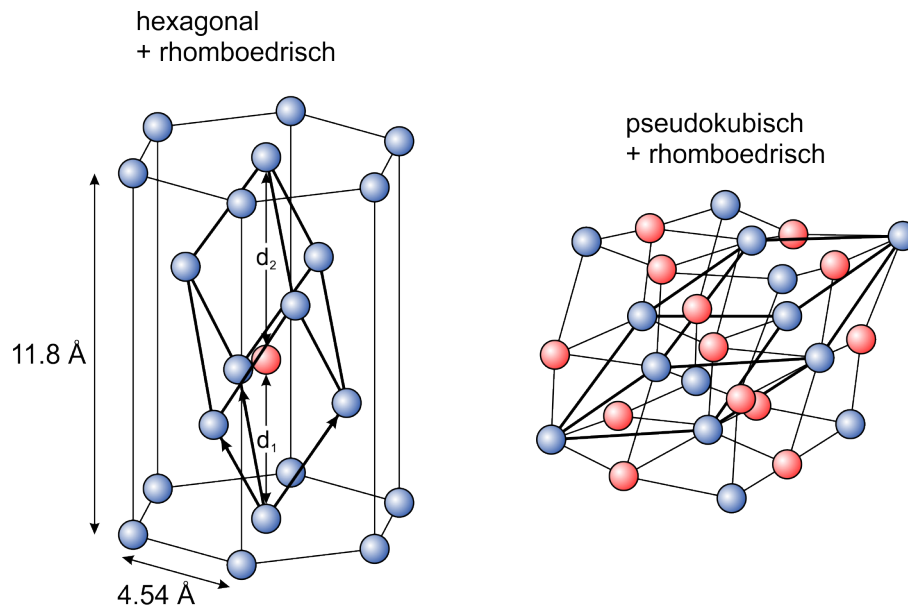
### 4.2. Bismuth

Bismuth (Bi) ist ein Element aus der fünften Hauptgruppe und hat die Ordnungszahl 83. Es zählt aufgrund des mit  $30 - 50\text{ meV}$  sehr geringen Überlapps von Leitungsband und Valenzband zu den Halbmetallen. Dies führt zu einer sehr geringen Anzahl freier Ladungsträger von  $2 \times 10^{-5}$  Elektronen pro Einheitszelle [35]. Weitere Materialeigenschaften sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst.

Bismuth kristallisiert in der rhomboedrischen A7-Struktur. Die Struktur ist in Abbildung 4.5 dargestellt [49]. Die rhomboedrische Einheitszelle ist durch dicke schwarze Linien gekennzeichnet. In der Einheitszelle befinden sich zwei Atome. Das zweite Basisatom ist in rot eingezeichnet. Es befindet sich nicht in der Mitte der rhomboedrischen Einheitszelle, sondern ist auf der Raumdiagonale etwas nach unten verschoben. Das Verhältnis von  $d_1/d_2$  ist 0.88. Dies führt dazu, dass jedes Atom drei nächste Nachbarn besitzt, die kovalent gebunden sind, und drei weitere übernächste Nachbarn, die etwas weiter entfernt sind als die nächsten Nachbarn. Dadurch, dass das rote Atom näher an den drei darunterliegenden ist, entstehen Bilagen (BL). Dabei gehören die nächsten Nachbarn zu einer Bilage und die übernächsten Nachbarn zur angrenzenden Bilage. Die Bindung innerhalb einer Bilage ist stärker als die Bindung zwischen verschiedenen Bilagen.

Die Struktur lässt sich vollständig durch den Winkel  $\alpha = 57.35^\circ$  zwischen den Vektoren, die den Rhomboeder aufspannen, deren Länge  $a_{rh} = 4.7236\text{ \AA}$  und das Verhältnis  $d_1/d_2 = 0.88$  beschreiben. Eine alternative Beschreibung der Struktur ist durch die hexagonale Einheitszelle mit sechs Atomen pro Einheitszelle gegeben, wie links in Abbildung 4.5 dargestellt. Rechts ist die rhomboedrische Einheitszelle im pseudokubischen

Gitter dargestellt [62]. Mit  $\alpha = 60^\circ$  und  $d_1/d_2 = 1$  wäre das rhomboedrische Gitter ein primitives kubisches Gitter mit einem Atom pro Einheitszelle.

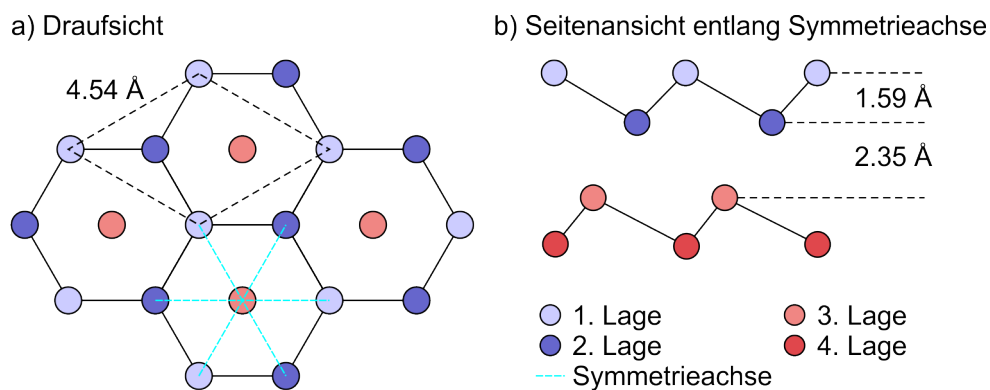


**Abbildung 4.5.:** Struktur von Bismuth nach [49]. Links ist die rhomboedrische Einheitszelle (dicke schwarze Linien) im hexagonalen Gitter dargestellt. Das zweite Basisatom ist in rot eingezeichnet. Rechts wird der pseudokubische Charakter dieser Struktur deutlich.

Die hexagonale (111)-Oberfläche von Bismuth mit einer Gitterkonstante von  $4.54 \text{ \AA}$  ist in Abbildung 4.6 dargestellt. In der Draufsicht auf der linken Seite sind die ersten drei atomaren Lagen gezeigt. Die hell- und dunkelblauen Atome gehören zu der obersten Bilage. Rechts ist eine Seitenansicht entlang einer Symmetrieachse dargestellt. Innerhalb einer Bilage ist der Gitterebenenabstand  $1.59 \text{ \AA}$ . Der Abstand zwischen den Bilagen beträgt  $2.35 \text{ \AA}$ .

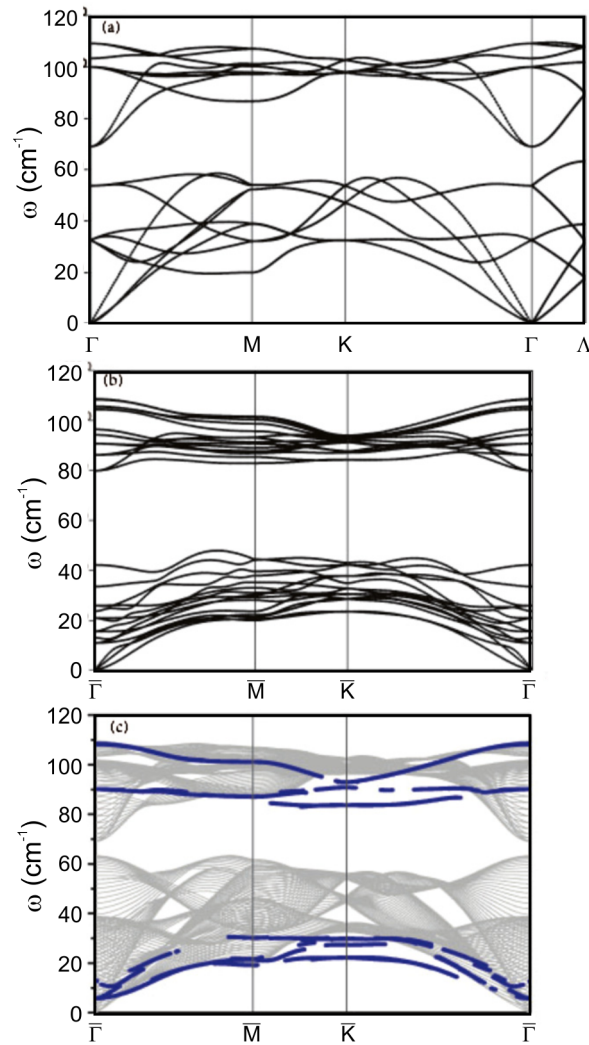
Materialeigenschaft	Wert
Struktur	rhomboedrisch, A7
Gitterkonstante	4.72 Å
Interbilagenabstand	2.35 Å
Intrabilagenabstand	1.59 Å
Atommasse	208.98 u
Dichte	9790 $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$
Schmelzpunkt	544.4 K (271.3 °C)
spezifische Wärmekapazität $c$	122 $\frac{\text{J}}{\text{kg K}}$
Wärmeleitfähigkeit $\kappa$ bei 80 K	7.9 $\frac{\text{W}}{\text{K m}}$
Volumen-Debye-Temperatur $\Theta_{D,bulk}$	120 K
Oberflächen-Debye-Temperatur $\Theta_{D,surf}$	81 K
transversale Schallgeschwindigkeit $v_t$ bei 298 K	1074 m/s
longitudinale Schallgeschwindigkeit $v_l$ bei 298 K	1972 m/s
Absorptionslänge $\alpha^{-1}$ für 800 nm	14.9 nm
Reflektivität $r$ für 800 nm	0.66

**Tabelle 4.2.:** Materialeigenschaften von Bismuth [7, 41, 49, 72].



**Abbildung 4.6.:** Bismuth(111)-Oberfläche nach [82]. Die schwarzen durchgezogenen Linien stehen für kovalente Bindungen. a) In der Draufsicht sind die obersten drei atomaren Lagen dargestellt. Die Einheitszelle mit einer Gitterkonstante von 4.54 Å ist durch schwarze gestrichelte Linien markiert. b) In der Seitenansicht sind die obersten vier atomaren Lagen bzw. zwei Bilagen entlang einer Symmetrieachse dargestellt. Der Ebenenabstand in einer Bilage beträgt 1.59 Å und der Abstand zwischen den Bilagen ist 2.35 Å.



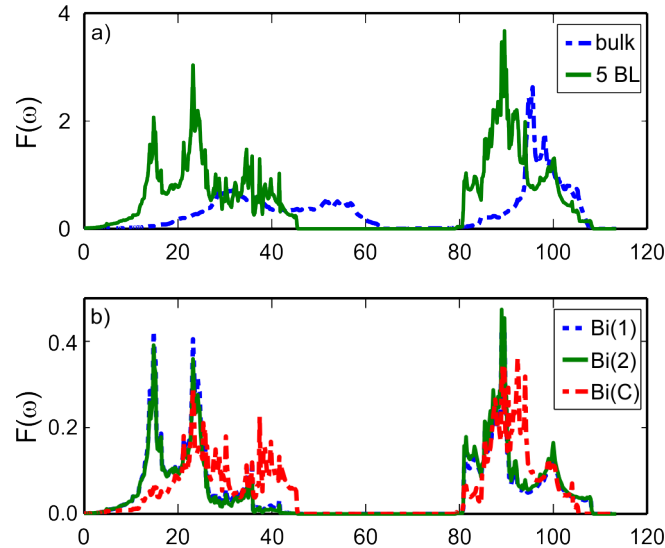


**Abbildung 4.7.:** Phononendispersion von Bismuth [52]. Die Phononenmoden sind entlang der Symmetrieachsen aufgetragen für a) Bismuth-Volumen und b) einen 5 BL dicken Bismuthfilm. In c) sind für den 5 BL dicken Film die lokalisierten Oberflächen-Phononen-Moden dargestellt (blau). Die projizierten Volumenmoden sind in grau dargestellt.

Die Phononendispersion von Bismuth wurde von G. Q. Huang und J. Yang berechnet [52]. In Abbildung 4.7 a) ist die Volumen-Phononendispersion von Bismuth entlang der Symmetrieachsen aufgetragen. Im Vergleich dazu ist in b) die Phononendispersion eines 5 BL dicken Films aufgetragen. In beiden Fällen ist eine Lücke zu beobachten, die für den dünnen Film stärker ausgeprägt ist. In Abbildung 4.7 c) sind die projizierten Volumenmoden (grau) zusammen mit den lokalisierten Oberflächenmoden des dünnen

Films (blau) dargestellt. Am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt überlappen Oberflächen- und Volumenmoden. Am  $\bar{K}$ -Punkt hingegen gibt es keinen Überlapp der Oberflächenmoden mit den projizierten Volumenmoden.

Die phononische Zustandsdichte  $F(\omega)$  ist in Abbildung 4.8 gezeigt [52]. Sie wurde für Bismuth-Volumen und den 5 BL dicken Film berechnet. In a) ist die phononische Zustandsdichte vom Volumen zusammen mit der des dünnen Films als Funktion der Frequenz aufgetragen. In b) sind die lokalisierten phononischen Zustandsdichten des 5 BL dicken Films für die ersten beiden Lagen (blau: erste Lage, grün: zweite Lage) und das zentrale Atom (rot) dargestellt. Es ist ein deutlicher Unterschied zwischen der Zustandsdichte vom Volumen und der des dünnen Films zu erkennen. Die Maxima der Zustandsdichte sind bei dem dünnen Film zu niedrigeren Frequenzen hin verschoben. Bei Betrachtung der einzelnen Lagen in Abbildung 4.8 b) ist zu beobachten, dass die beiden obersten Lagen eine ähnliche Zustandsdichte aufweisen. Die Maxima, die für den dünnen Film beobachtet werden sind noch stärker ausgeprägt. Für das zentrale Atom verschieben sich die Maxima zu höheren Frequenzen und es ist eine Annäherung an die Volumen-Zustandsdichte zu beobachten.



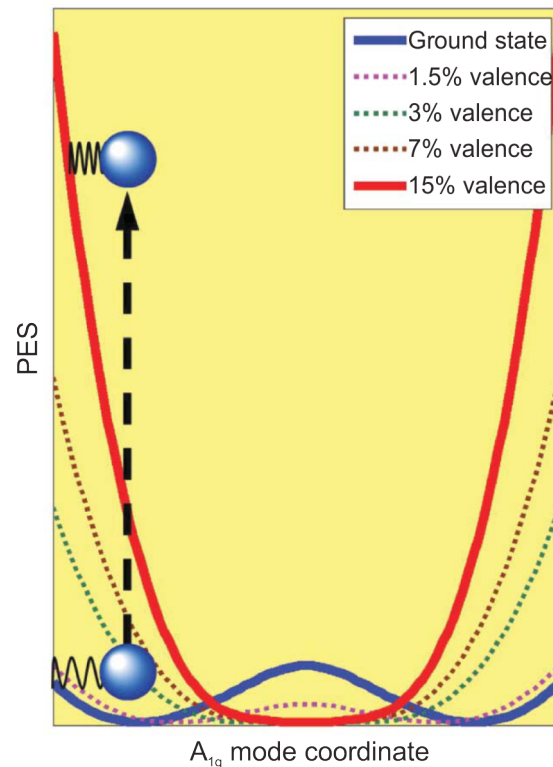
**Abbildung 4.8.:** Phononische Zustandsdichte von Bismuth [52]. a) Die phononische Zustandsdichte ist in Abhängigkeit von der Frequenz für Volumen (blau) und einen 5 BL dicken Film (grün) aufgetragen. b) Die phononischen Zustandsdichten sind für die obersten beiden Lagen (1. Lage: blau, 2. Lage: grün) und das zentrale Atom (rot) als Funktion der Frequenz aufgetragen.

Da sich die Phononendispersion des Volumens und des 5 BL dicken Films unterscheiden, könnte dies einen Einfluss auf die berechneten Moden an der Oberfläche haben. M. Alcántra Ortigoza et al. haben daher Berechnungen der Oberflächen-Phononendispersion von Bi(111) an einer 6 BL bzw. 12 BL dicken Schicht durchgeführt [3]. Beide Phononendispersionen stimmen sehr gut überein. Wie bei den Berechnungen von G. Q. Huang und J. Yang gibt es an der Oberfläche Moden, die am  $\bar{K}$ -Punkt unterhalb der des Volumens liegen. Es gibt jedoch den Unterschied, dass es bei den Berechnungen von G. Q. Huang und J. Yang mehr Moden unterhalb der Volumenmoden gibt als bei M. Alcántra Ortigoza et al..

#### 4.2.1. Zeitaufgelöste Messungen an Bismuthfilmen

An Bismuth wurden bereits viele zeitaufgelöste Experimente durchgeführt. Am zeitaufgelösten RHEED-Experiment fanden im Rahmen der Dissertation von A. Hanisch-Blicharski Untersuchungen zum Wärmetransport statt [41]. Das Abkühlen von Bismuthfilmen auf Silizium(111) und (001) wurde ausführlich in Abhängigkeit von der Grenzfläche zum Substrat, der Schichtdicke und der Proben temperatur untersucht.

An dünnen polykristallinen freistehenden Filmen wurde die Volumen anregung des Gitters ausführlich untersucht. G. Sciaini et al. haben mittels Transmissionselektronenbeugung eine Zeitkonstante von 3 ps und weniger für geringe Fluenzen beobachtet [98]. Die Anregungszeitkonstante hängt stark von der Anregungsfluenz ab und wird mit steigender Fluenz kürzer. Dies ist auf die Änderung der Potentiallandschaft zurückzuführen, die stark von der Anregungsfluenz abhängt. Schematisch ist dies in Abbildung 4.9 [98] dargestellt. Bei niedrigen Fluenzen ist die Änderung nur sehr schwach. Werden etwa 1 % der Valenzelektronen angeregt, verschieben sich die Minima des Potentials und die Peierls-Barriere wird niedriger. Die Atome, die sich zunächst in einer Gleichgewichtsposition befinden, erfahren durch die Erhöhung des Gradienten der potentiellen Energie bei der Anregung eine Kraft entlang der Richtung der  $A_{1g}$ -Mode. Wenn die Fluenz so groß ist, dass etwa 2.5 % der Ladungsträger angeregt werden, flacht die Peierls-Barriere vollständig ab, der Gradient des Potentials vergrößert sich weiter und die displazive Anregung wird somit stärker. Bei der Anregung von etwa 3 % der Valenzelektronen sind die zwei Minima zu einem konvergiert. Mit steigender Anregungsfluenz nimmt die Frequenz des  $A_{1g}$ -Phonons ab [84].



**Abbildung 4.9.:** Schematische Darstellung der laserinduzierten Änderung der Potenti- allandschaft entlang der  $A_{1g}$ -Mode [98]. Im Grundzustand (blau) ist die Peierls-Barriere deutlich zu erkennen und das Atom befindet sich daneben im Potentialminimum in sei- ner Gleichgewichtsposition. Je mehr Valenzelektronen angeregt werden, desto geringer ist die Peierlsbarriere und der Gradient nimmt zu. Die Feder deutet die Kraft auf das Atom, bedingt durch die Erhöhung des Gradienten, an.

Bei sehr hohen Anregungsfluenzen wurde von G. Sciaini et al. eine Zeitkonstante von etwa 190 fs beobachtet [98]. Die gemessene Zeitkonstante von 190 fs entspricht ungefähr der halben Periodendauer der ungestörten  $A_{1g}$ -Mode. Bei den verwendeten Fluenzen von  $18 \text{ mJ/cm}^2$  bis  $23 \text{ mJ/cm}^2$  findet ein irreversibler fest-zu-flüssig Phasenübergang statt. Die Probe wird durch die elektronische Anregung flüssig, ohne dass die Schmelztempe- ratur erreicht wird. Daher wird hier auch von nicht-thermischem Schmelzen geredet.

Bei geringen Fluenzen unterhalb von  $2 \text{ mJ/cm}^2$  wurden mittels Transmissionselektro- nenbeugung von C. Streubühr freistehende Bismuthfilme untersucht, die epitaktisch auf einem NaCl-Einkristall gewachsen wurden [91] und vier um  $90^\circ$  zueinander gedrehte Domänen und damit eine 12-zählige Symmetrie aufweisen. Die dort beobachtete Anre-

gungszeitkonstante von 2 – 4 ps [104, 105] deckt sich mit den Ergebnissen von G. Sciaini et al. für den polykristallinen Film.

Die Anregung der kohärenten  $A_{1g}$ -Mode und deren Zerfall wurde ausführlich von M. Hase et al. mittels zeitaufgelöster Reflektivitätsmessungen untersucht [42, 43, 44]. Es wurde eine Abfallzeitkonstante im Bereich von 2 bis 4 ps beobachtet. Diese hängt unter anderem von der Defektdichte und der Temperatur der Probe ab. Mit zunehmender Defektdichte [42, 43] und mit steigender Temperatur [44] wird die Zerfallszeit kürzer.

Bei der Anregung von Bismuth wurden abgesehen von der Anregung der  $A_{1g}$ -Mode, die deutlich schneller erfolgt als das Aufheizen des Films in 2 – 4 ps, weitere Anisotropieeffekte beobachtet:

In der Transmissionselektronenbeugung wurde beobachtet, dass die Größe des Intensitätseinbruchs einzelner Beugungsreflexe mit der Polarisationsrichtung des anregenden Laserpulses zusammenhängt [118]. Die Schwingungsamplitude im Kristall ist richtungsabhängig und parallel zur Polarisationsrichtung am größten. Diese Anisotropie verschwindet nach etwa 150 ps.

A. R. Esmail und H. E. Elsayed-Ali [31] haben mittels Transmissionselektronenbeugung an einem polykristallinen Film eine Anregungszeitkonstante von 11.2 ps beobachtet. Diese ordneten sie einer Schwingungsrichtung parallel zur Raumdiagonalen der rhomboedrischen Einheitszelle zu. Für Schwingungen parallel zur Oberfläche wurde eine Anregungszeitkonstante von 3 – 4 ps beobachtet. Die lange Zeitkonstante wurde nur bei niedrigen Anregungsfluenzen von etwa  $1.5 \text{ mJ/cm}^2$  gemessen.

Des Weiteren wurden von A. Bugayev et al. [21] und C. Streubühr [105] in dünnen Filmen kohärente akustische Phononen beobachtet werden. Diese haben eine Zeitkonstante für die Dämpfung von etwa 40 – 65 ps.

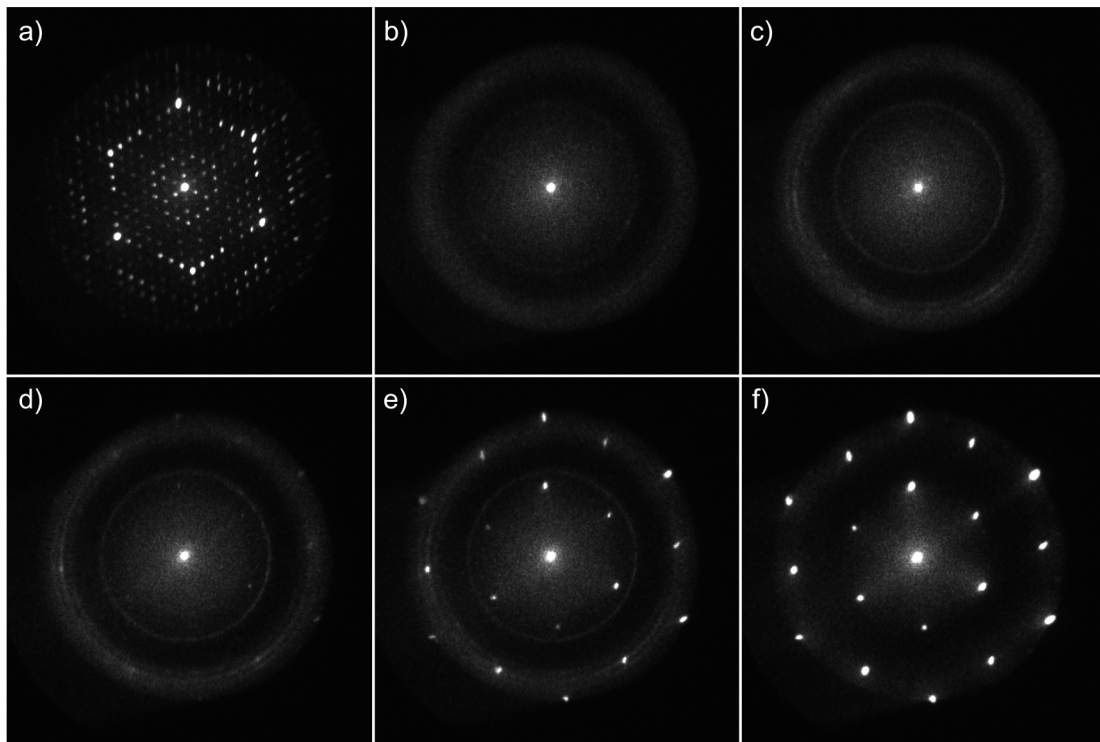
### 4.2.2. Bi/Si(111)

T. Nagao et al. haben das Wachstum von Bismuth auf Silizium(111) ausführlich untersucht [85, 86, 94]. Das Wachstum wird in fünf Phasen unterteilt [86]. In der ersten Phase adsorbieren Bismuth-Atome zufällig auf der  $(7 \times 7)$ -rekonstruierten Silizium-Oberfläche und bilden eine Wettinglage. In der zweiten Phase ( $< 2 \text{ ML}_{012}$ ) beginnt die Bildung von Inseln, wie beim Stranski-Krastanow-Wachstum erwartet. Diese Inseln sind  $\{012\}$ -orientiert. Der Lagenabstand ist in dieser Orientierung  $3.28 \text{ \AA}$ . In der dritten Phase haben die Inseln eine Höhe von 2 oder  $4 \text{ ML}_{012}$  [85, 94], was einer Höhe von  $6.6$  bzw.  $13.2 \text{ \AA}$  entspricht, und wachsen lateral weiter. Wenn sie zusammengewachsen sind (vierte Phase,  $4 - 6 \text{ ML}_{012}$ ), bildet sich ein sehr glatter Film (fünfte Phase,  $> 6 \text{ ML}_{012}$ ). Bei einer Filmdicke von  $7 \text{ ML}_{012}$  ( $23.1 \text{ \AA}$ ) kommt es zu einem Übergang von der  $\{012\}$ -Orientierung des Films zu einer (111)-Orientierung, in der der Film glatt weiterwächst.

### 4.2.3. Präparation

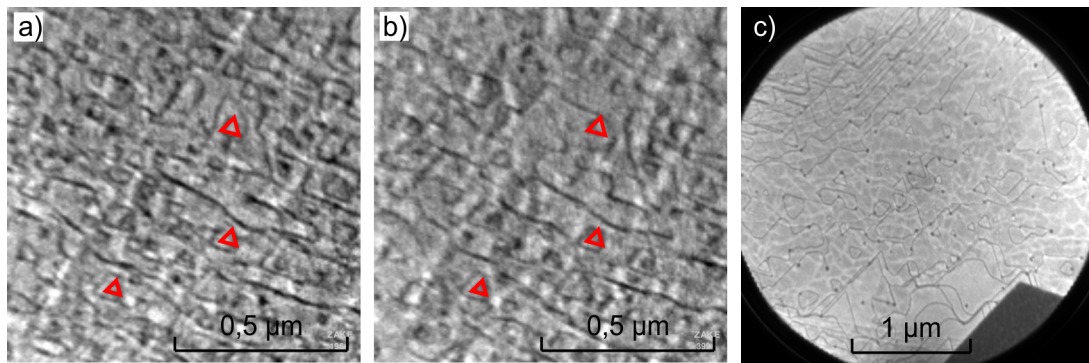
Durch Direktstrom wird die Probe auf  $1500 \text{ K}$  erhitzt, um eine saubere  $(7 \times 7)$ -rekonstruierte Oberfläche zu erhalten. Auf diese wurde bei Raumtemperatur Bismuth aufgedampft. Durch anschließendes Ausheilen bei  $400 \text{ K}$  wird der Film geglättet.

An der LEEM-PEEM-Apparatur (LEEM = Low Energy Electron Microscopy, PEEM = Photoemission Electron Microscopy) wurde das Wachstum von Bismuth im LEED-Modus beobachtet. Eine ausführliche Beschreibung der Apparatur ist zu finden in [97], weiteres zum Thema LEEM ist zu finden in [10, 11, 107]. In Abbildung 4.10 sind einige während des Wachstums bei einer Elektronenenergie von  $40 \text{ eV}$  aufgenommene LEED-Bilder zusammengefasst. In a) ist die  $(7 \times 7)$ -rekonstruierte Siliziumoberfläche zu sehen. Beim Aufdampfen von Bismuth verschwinden die  $1/7$ -Reflexe (b)) und schwache Ringe erscheinen, verursacht durch die zufällig adsorbierten Atome der Wettinglage. Anschließend erscheinen weitere Ringe, deren Radien den Gitterabständen Bismuth(110) zugeordnet werden (c)) [66]. Mit zunehmender Bedeckung sind  $(1 \times 1)$ -Reflexe der Bismuth(111)-Oberfläche zu beobachten, die mit zunehmender Bedeckung immer stärker werden, während die Beugungsringe an Intensität verlieren (d)-f)).



**Abbildung 4.10.:** LEED-Bilder vom Wachstum von Bismuth auf Silizium(111), aufgenommen bei einer Elektronenenergie von 40 eV. a)  $(7 \times 7)$ -rekonstruierte Si(111)-Oberfläche, b)-f) Bedeckung mit b)  $\sim 3 \text{ ML}_{012}$ , c)  $\sim 5 \text{ ML}_{012}$ , d)  $\sim 6 \text{ ML}_{012}$ , e)  $\sim 7.5 \text{ ML}_{012}$ , f)  $\sim 9.5 \text{ ML}_{012}$  Bismuth. Die Schichtdicken wurden anhand der Intensität des (00)-Reflexes bestimmt, wie in [66] beschrieben.

Das Ausheilen des Films konnte im LEEM-Modus beobachtet werden. In Abbildung 4.11 sind LEEM-Aufnahmen zu Beginn (a)) und während (b)) des Ausheilens dargestellt. Durch das starke thermische Driften der Probe sind die Bilder etwas unscharf. Zur Orientierung sind einige Stellen auf der Probe rot markiert. Es ist zu erkennen, dass der Film durch das Ausheilen deutlich glatter wird. In Abbildung 4.11 c) ist ein LEEM-Bild nach dem Abkühlen der Probe gezeigt. Dabei ist unten rechts ein dunkler Bereich zu erkennen. Dort ist der Film aufgerissen und es ist eine  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion zu erkennen. Dieses Aufreißen des Films geht meist von kleinen Schmutzpartikeln auf der Probe aus und beschränkt sich auf kleine Bereiche. Sind die Temperaturen beim Ausheilen zu hoch, reißt der Film großflächig auf.



**Abbildung 4.11.:** LEEM-Aufnahmen: a) zu Beginn des Ausheilens, b) während des Ausheilens und c) nach dem Ausheilen. Zur Orientierung sind einige Stellen auf der Probe durch rote Dreiecke markiert.

### 4.3. Blei

Blei (Pb) steht in der vierten Hauptgruppe, hat die Ordnungszahl 82 und wird den Metallen zugeordnet. Es kristallisiert in einer kubisch flächenzentrierten Struktur mit einer Gitterkonstanten von  $4.95 \text{ \AA}$ . Weitere Eigenschaften von Blei sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst.

Die Phononen-Dispersionsrelation von Blei ist in Abbildung 4.12 entlang der Symmetrieachsen aufgetragen. Die Maxima der akustischen Phononenzweige liegen im Bereich von  $1 - 1.4 \text{ THz}$  und  $2 - 2.2 \text{ THz}$ . Dies entspricht Energien von etwa  $4$  bzw.  $8 \text{ meV}$ . In Abbildung 4.13 ist die von R. Meyer berechnete phononische Zustandsdichte (blau) zusammen mit der Debye-Näherung (grün) dargestellt [41]. Die Debye-Näherung der phononischen Zustandsdichte steigt quadratisch mit der Energie an und schneidet bei etwa  $9.3 \text{ meV}$  ab. Die berechnete Zustandsdichte besitzt Maxima bei  $4 \text{ meV}$  und  $8 \text{ meV}$  und fällt nach dem zweiten Maximum auf null ab. Die Lage der Maxima der berechneten Zustandsdichte stimmt mit der Lage der Maxima der Dispersionsrelation überein.



Materialeigenschaft	Wert
Struktur	kubisch flächenzentriert
Gitterkonstante	4.95 Å
Lagenabstand	1.65 Å
Atommasse	207.2 u
Dichte	11340 $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$
Schmelzpunkt	600.6 K (327.4 °C)
spezifische Wärmekapazität $c$	127 $\frac{\text{J}}{\text{kg K}}$
Wärmeleitfähigkeit $\kappa$ bei 80 K	35 $\frac{\text{W}}{\text{K m}}$
Volumen-Debye-Temperatur $\Theta_{D,bulk}$	88 K
Oberflächen-Debye-Temperatur $\Theta_{D,surf}$	64 K
transversale Schallgeschwindigkeit $v_t$ bei 298 K	970 m/s
longitudinale Schallgeschwindigkeit $v_l$ bei 298 K	2350 m/s
Absorptionslänge $\alpha^{-1}$ für 800 nm	15.6 nm
Reflektivität $r$ für 800 nm	0.74

Tabelle 4.3.: Materialeigenschaften von Blei [7, 72, 79].

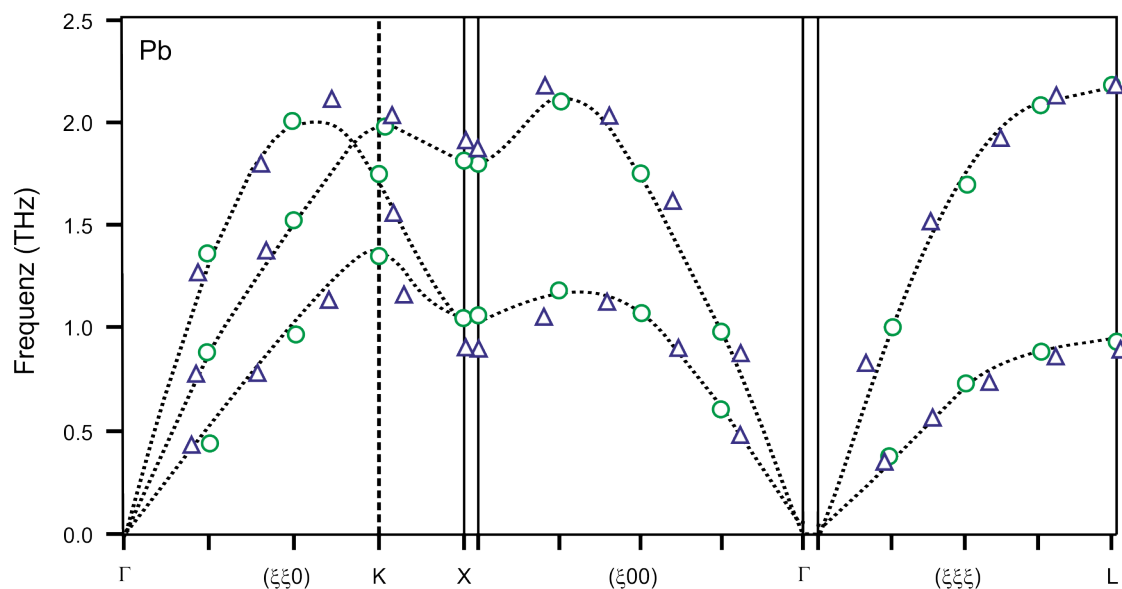
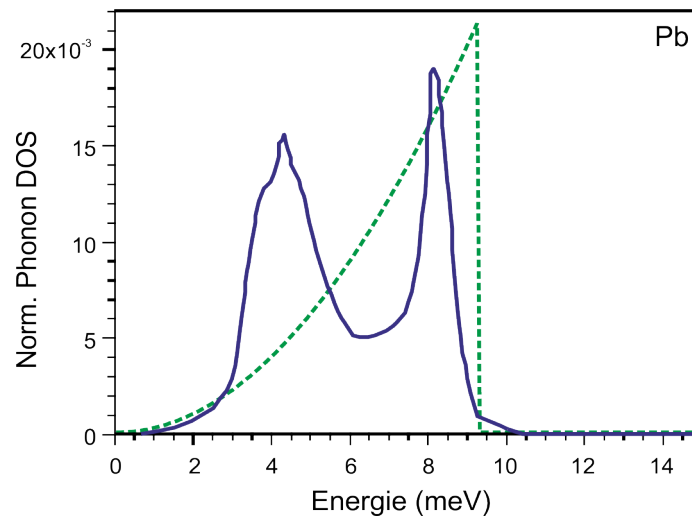
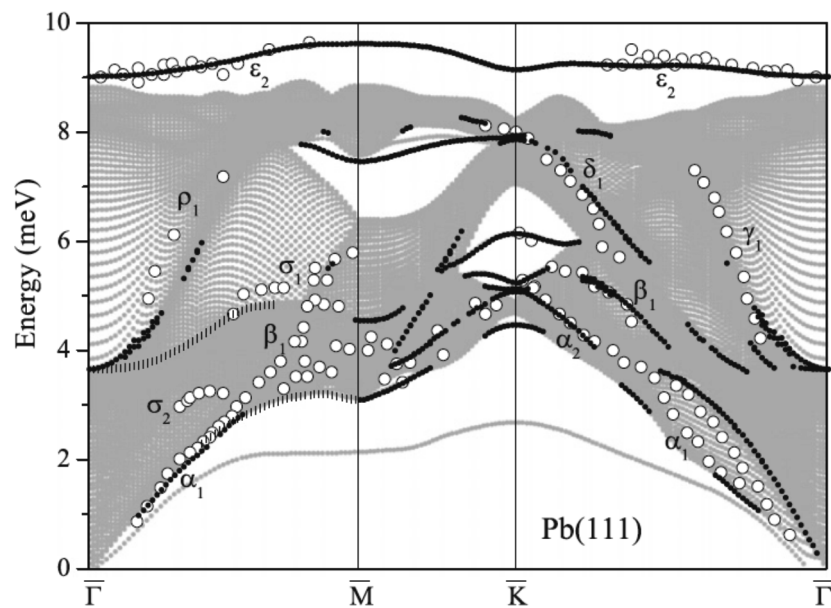


Abbildung 4.12.: Phononendispersion von Blei nach [96], Abbildung übernommen aus [65, 80]. Die grünen Kreise sind berechnete Datenpunkte und die Linien sind eine Interpolation. Die Dreiecke sind Daten aus der Neutronenstreuung [72].



**Abbildung 4.13.:** Normierte phononische Zustandsdichte von Blei [41]. Die Debye-Näherung der phononischen Zustandsdichte ist als grüne gestrichelte Kurve eingezeichnet. Die von R. Meyer berechnete Zustandsdichte ist in dunkelblau eingezeichnet. In der Debye-Näherung steigt die Zustandsdichte quadratisch an und schneidet bei einer Energie von  $E = \hbar\omega_D \approx 9.3 \text{ meV}$  ab. Die berechnete Zustandsdichte besitzt Maxima bei 4 meV und 8 meV und fällt nach dem zweiten Maximum auf null ab.

Die Dispersionsrelation für die (111)-Oberfläche von Blei ist in Abbildung 4.14 dargestellt. Die Dispersionsrelation wurde mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT) von I. Y. Skydleva et al. [102] für eine 60 Lagen dicke Schicht berechnet. In grau sind die projizierten Volumenmoden dargestellt. Die schwarzen Punkte und Striche sind berechnete Oberflächen-Phononen-Moden. Phononenmoden, die mit Helium-Atom-Streuung an einer 50 Lagen dicken Schicht gemessen wurden, sind als weiße Kreise dargestellt [17]. Die akustische Oberflächenmode mit der geringsten Energie hat ein Maximum bei etwa 4.5 meV und weist viel Überlapp mit projizierten Volumenmoden auf.



**Abbildung 4.14.:** Phononendispersion der Pb(111)-Oberfläche [102]. Die mit DFT berechneten Moden sind in grau und schwarz dargestellt. Grau sind die projizierten Volumenmoden und die Oberflächenmoden sind als schwarze Punkte und Striche dargestellt. Die weißen Kreise repräsentieren Oberflächenmoden, die mittels Helium-Atom-Streuung gemessen wurden [17].

#### 4.3.1. Pb/Si(111)

Blei auf Silizium ist ein häufig untersuchtes Materialsystem. In ultradünnen Bleifilmen auf Silizium bildet sich durch die Bandlücke des Substrats ein 2-dimensionales Elektronengas. Es treten Quantum Well States auf, womit bemerkenswerte Effekte verbunden sind. Ausführlich untersucht wurden beispielsweise die “magic island heights” [20, 54, 116] oder die “devil’s staircases” [53, 115]. “Magic island heights” ist ein Effekt, der beim Wachstum bei  $T < 0^\circ\text{C}$  von Bleiinseln auf einer Monolage Blei als Wettinglage zu beobachten ist. Nahezu alle Inseln weisen dabei die gleiche Höhe auf. Als “devil’s staircase”-Phasen werden die vielen strukturellen Phasen bezeichnet, die in einem Bedeckungsbereich von 1.2 bis 1.3 ML auftreten.

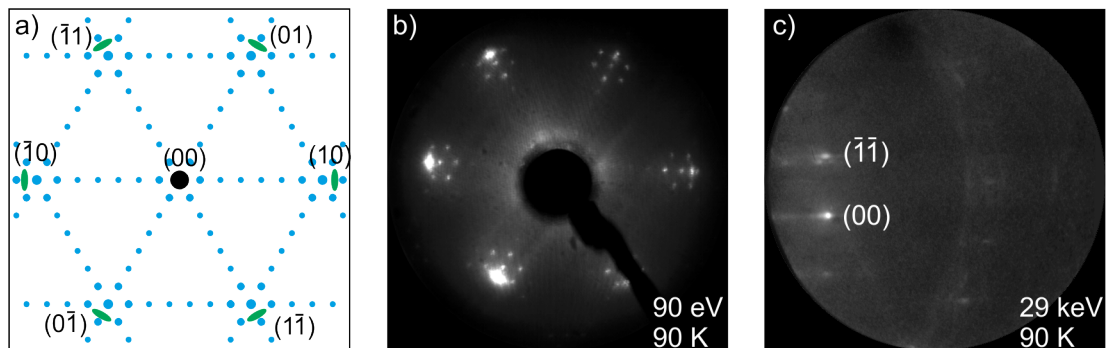
In dieser Arbeit wurden als Materialsystem Bleiinseln auf Silizium(111) untersucht. Bei Raumtemperatur wächst Blei im Stranski-Krastanov-Wachstum [92, 111]. Bei Wachstumsuntersuchungen wurde beobachtet, dass bis zu einer Bedeckung von 10 ML neben

der  $(7 \times 7)$ -Struktur von Silizium zusätzliche Reflexe im Beugungsbild erscheinen [92, 93]. Diese liegen neben den Hauptstrukturreflexen etwas weiter vom  $(00)$ -Reflex entfernt und sind außerdem azimuthal ausgedehnt. Die Reflexe werden durch dreidimensionale Bleiinseln verursacht. Diese sind fehlgeordnet und verursachen die azimuthale Ausdehnung der Reflexe, da sie um Winkel von  $-2^\circ$  bis  $+2^\circ$  rotiert sind. Für eine größere Bedeckung als 10 ML verschwinden die Reflexe der  $(7 \times 7)$ -Rekonstruktion und es sind nur noch die Reflexe der  $(1 \times 1)$ -Rekonstruktion von Blei vorhanden.

### 4.3.2. Präparation

Zur Präparation von Bleiinseln wurde in dieser Arbeit die Probe vorher durch Erhitzen mittels Direktstrom auf  $1500^\circ\text{C}$  gereinigt. Auf die saubere  $(7 \times 7)$ -rekonstruierte Silizium(111)-Oberfläche wurde anschließend bei Raumtemperatur Blei aufgebracht.

In Abbildung 4.15 sind Beugungsbilder der Bleiinseln dargestellt. In Abbildung 4.15 ist das LEED-Bild in a) schematisch dargestellt und in b) das gemessene LEED-Bild gezeigt. Einige Reflexe der  $(7 \times 7)$ -Rekonstruktion sind schwach zu erkennen (blau).



**Abbildung 4.15.:** Beugungsbilder von Bleiinseln auf Silizium(111). a) Schematisches LEED-Bild: Die azimuthal verbreiterten Reflexe der  $(1 \times 1)$ -rekonstruierten Bleiinseln sind in grün dargestellt. Reflexe der  $(7 \times 7)$ -Rekonstruktion des Siliziumsubstrates sind in blau eingezeichnet. b) LEED-Bild, aufgenommen bei einer Elektronenenergie von 90 eV und einer Temperatur von 90 K. c) RHEED-Bild, aufgenommen bei einer Elektronenenergie von 30 keV und einer Proben­temperatur von 90 K. Neben den intensiveren Reflexen der Blei-Reflexe sind schwach  $(7 \times 7)$ -Reflexe zu erkennen.

Zusätzlich sind die azimuthal verbreiterten  $(1 \times 1)$ -Reflexe der Bleiinseln zu sehen (grün). Die Schichtdicke kann in einen Bereich von 2–10 ML eingegrenzt werden, da die  $(7 \times 7)$ -Reflexe bei größeren Bedeckungen verschwinden. Das zugehörige RHEED-Bild ist in Abbildung 4.15 c) dargestellt.

Eine weitere Möglichkeit die Bleiinseln zu präparieren ist das Aufdampfen von Blei bei tiefen Temperaturen auf die  $(7 \times 7)$ -rekonstruierte Silizium(111)-Oberfläche. Anschließend wird die Probe bei Raumtemperatur oder mittels Direktstrom ausgeheilt [41, 79].



## 5. Messungen an Bi/Si(111)

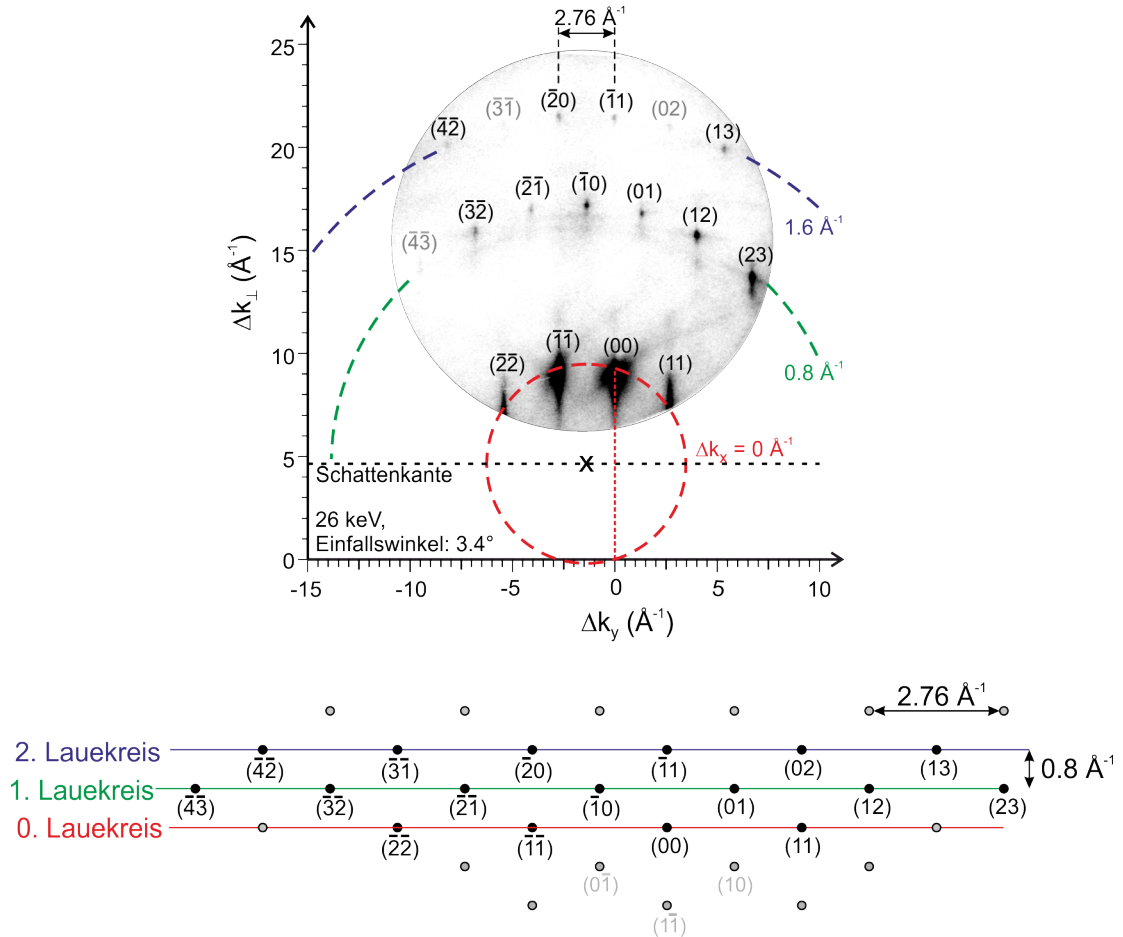
In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der zeitaufgelösten RHEED-Experimente an dünnen Bismuthfilmen auf Silizium(111) vorgestellt. In Abschnitt 5.1 wird zunächst auf die Beugungsbedingungen und die Impulsüberträge eingegangen. In Abschnitt 5.2 erfolgt eine ausführliche Analyse der zeitaufgelösten Daten. Es werden verschiedene Methoden zur Bestimmung der Anregungszeitkonstante der Oberfläche vorgestellt, die bei großen Intensitätseinbrüchen angewendet werden können. Die Anregungszeitkonstante wurde auf Fluenz- und Temperaturabhängigkeit untersucht und mit Werten aus der Transmissionsbeugung, die auf Volumenanregung empfindlich ist, verglichen. In Abschnitt 5.3 erfolgt eine Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse.

### 5.1. Beugungsbild und Impulsüberträge

In Abbildung 5.1 ist oben das Beugungsbild eines 8 nm dicken Bi(111)-Films auf Si(111) dargestellt, aufgenommen bei einer Proben temperatur von 90 K, einer Elektronenenergie von 26 keV und einem Einfallswinkel von  $3.4^\circ$ . Die zeitaufgelösten Messungen erfolgten unter gleichen Bedingungen. Wie in Kapitel 2.1.3.2 geschildert, lässt sich für jeden Reflex der Impulsübertrag der gebeugten Elektronen ermitteln.

Der Impulsübertrag senkrecht zur Oberfläche  $\Delta k_\perp$  ist in Abbildung 5.1 auf der vertikalen Achse aufgetragen. Der Impulsübertrag parallel zur Oberfläche  $\Delta k_\parallel$  setzt sich aus den Komponenten  $\Delta k_x$  in Richtung des Elektronenstrahls und  $\Delta k_y$  senkrecht zum einfallenden Elektronenstrahl zusammen und ist gegeben durch  $\Delta k_\parallel = \sqrt{\Delta k_x^2 + \Delta k_y^2}$ . Er lässt sich aus den reziproken Gitterabständen bestimmen. Diese sind in  $x$ -Richtung  $0.8 \text{ \AA}^{-1}$  und in  $y$ -Richtung  $2.76 \text{ \AA}^{-1}$  (siehe Abbildung 2.1.3.2 unten). Im oberen Teil der Abbildung ist  $\Delta k_y$  auf der unteren Achse aufgetragen und  $\Delta k_x$  ändert sich mit der Laueordnung (gestrichelte Kreise). Die (00)-Stange ist als rot gestrichelte Linie eingezeichnet. Sie verläuft hier nicht durch die Mitte des 0. Lauekreises, da die Richtung der

einfallenden Elektronen einen Azimut-Winkel  $\varphi$  von etwa  $1^\circ$  bezüglich einer der  $[112]$ -Achsen aufweist. In Anhang A.1 ist der Einfluss dieser Drehung auf das Beugungsbild genauer erläutert.



**Abbildung 5.1.:** Oben: Beugungsbild eines Bi(111)-Films auf Si(111) bei einer Elektronenenergie von 26 keV und einem Einfallswinkel von  $3.4^\circ$ . Die Proben temperatur lag bei 90 K. Der Impulsübertrag senkrecht zur Oberfläche ist auf der linken Achse aufgetragen. Auf der unteren Achse ist der Impulsübertrag  $\Delta k_y$  parallel zur Oberfläche und senkrecht zum Elektronenstrahl aufgetragen. Die zweite parallele Komponente  $\Delta k_x$  ändert sich mit der Laueordnung (gestrichelte Kreise). Unten: Reziprokes Gitter der Bi(111)-Oberfläche. Es sind die Reflexe, die im oben gezeigten RHEED-Bild zu beobachten sind, eingetragen. Aus den bekannten reziproken Gitterabständen lässt sich die Parallelkomponente des Impulsübertrages ablesen.



Bei der Auftragung der Impulsübertragskomponenten wird deutlich, dass der Impulsübertrag  $\Delta k_{\perp}$  dominiert. Die Werte für  $\Delta k_{\perp}$  liegen im Bereich von  $7 - 22 \text{ \AA}^{-1}$ , während der Impulsübertrag parallel zur Oberfläche  $\Delta k_{\parallel}$  für alle beobachteten Reflexe kleiner als  $8 \text{ \AA}^{-1}$  ist. Durch den Einfluss des Impulsübertrages im Debye-Waller-Faktor (Gleichung 2.42) ist das Experiment vor allem auf Schwingungen senkrecht zur Probenoberfläche empfindlich.

Reflex	$\Delta k_x \text{ (}\text{\AA}^{-1}\text{)}$	$\Delta k_y \text{ (}\text{\AA}^{-1}\text{)}$	$\Delta k_{\perp} \text{ (}\text{\AA}^{-1}\text{)}$	$\Delta k_{\parallel} \text{ (}\text{\AA}^{-1}\text{)}$	$\Delta k \text{ (}\text{\AA}^{-1}\text{)}$
(22)	0	5.52	7.2	5.52	9.07
(11)	0	2.76	9.3	2.76	9.70
(00)	0	0	9.3	0	9.3
(11)	0	2.76	7.2	2.76	7.71
(43)	0.8	9.66	14.1	9.69	17.1
(32)	0.8	6.90	15.9	6.95	17.4
(21)	0.8	4.14	16.8	4.22	17.32
(10)	0.8	1.38	17.1	1.60	17.17
(01)	0.8	1.38	16.8	1.60	16.88
(12)	0.8	4.14	15.9	4.22	16.45
(23)	0.8	6.90	14.0	6.95	15.63
(42)	1.6	8.28	20.1	8.43	21.80
(31)	1.6	5.52	21.1	5.75	21.87
(20)	1.6	2.76	21.5	3.19	21.74
(11)	1.6	0	21.5	1.6	21.56
(02)	1.6	2.76	21.1	3.19	21.34
(13)	1.6	5.52	20.1	5.75	20.91

**Tabelle 5.1.:** Impulsüberträge der einzelnen Beugungsreflexe.

Im unteren Teil der Abbildung ist zur Übersichtlichkeit das reziproke Gitter der Bi(111)-Oberfläche schematisch dargestellt. Hieraus lässt sich die Parallelkomponente der Impulsüberträge ablesen. Die Impulsüberträge und deren unterschiedliche Richtungskomponenten sind für alle Reflexe in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

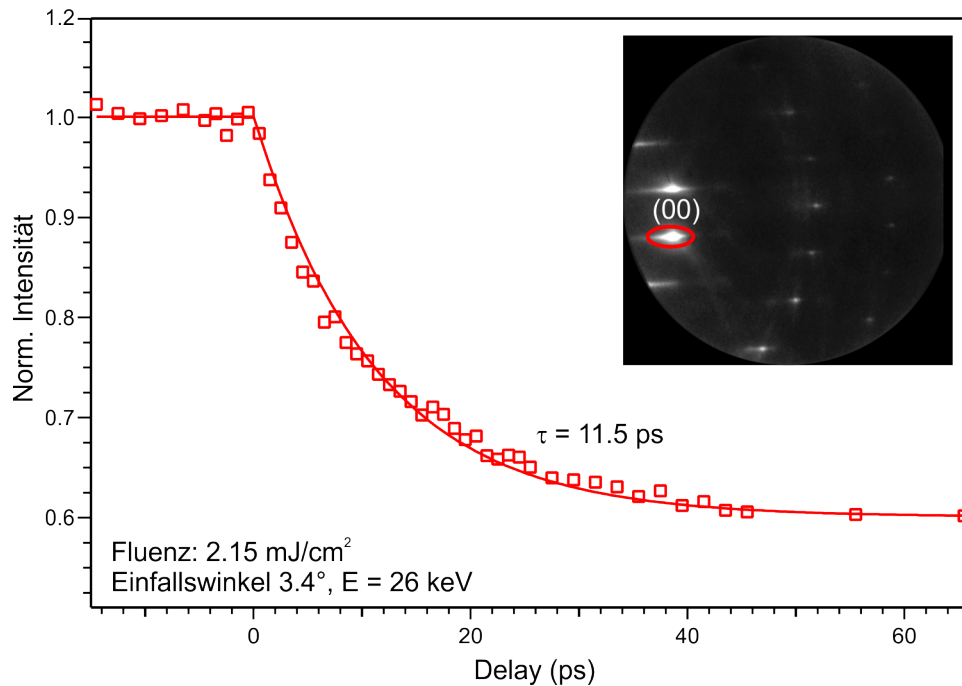
## 5.2. Zeitaufgelöste Messungen

Es wurden zeitaufgelöste Messungen an dem 8 nm dicken Bi(111)-Film auf Si(111) durchgeführt. Die Probe wurde dabei auf 90 K heruntergekühlt und mit einer Fluenz von  $2.15 \text{ mJ/cm}^2$  angeregt (zur Bestimmung der eingestrahnten Fluenz siehe Anhang A.2). In Abbildung 5.2 ist der transiente Intensitätsverlauf des (00)-Reflexes dargestellt. Die normierte Intensität ist dabei als Funktion der Verzögerungszeit zwischen Anregungs- und Abfragepuls aufgetragen. In früheren Arbeiten wurde der Intensitätsverlauf in einen Temperaturverlauf umgerechnet, indem die Intensität mit der aus einer statischen temperaturabhängigen Messung verglichen wurde. Bei der Abregung nach der Laseranregung, die auf Zeitskalen von einigen hundert ps stattfindet, wird davon ausgegangen, dass eine Gleichgewichtsverteilung des Phononensystems vorliegt. In den ersten ps nach der Anregung ist davon nicht auszugehen. Es werden in wenigen 100 fs kohärente optische Phononenmoden angeregt, die auf einer Zeitskala von etwa 4 ps zerfallen [44, 42, 43], während in dünnen Filmen kohärente akustische Moden mit einer Abfallzeitkonstante von 40 – 65 ps angeregt wurden [21, 105]. Für die Anregung von Volumenmoden wurde eine Zeitkonstante von 2 – 4 ps beobachtet [98, 105]. Daher erfolgt hier keine Umrechnung in einen Temperaturverlauf.

Der zeitliche Intensitätsverlauf wird zunächst durch eine exponentiell abfallende Funktion (Gleichung 3.29) beschrieben. Eine physikalisch sinnvollere Beschreibung wäre durch das Zwei-Temperatur-Modell gegeben. In anderen Veröffentlichungen zur Anregung von Bismuth zeigt sich, dass die Daten sehr gut durch einen exponentiellen Abfall beschrieben werden können [75, 98, 105]. Der Intensitätsverlauf des (00)-Reflexes lässt sich sehr gut durch eine Zeitkonstante von 11.5 ps beschreiben. Unter der Annahme, dass das Phononensystem nach etwa 60 ps annähernd thermalisiert ist, lässt sich ein Temperatursprung bestimmen. Der Intensitätseinbruch kann durch Umformen von Gleichung 2.53 zu

$$\Delta T = -\ln \left( \frac{I(T_0 + \Delta T)}{I(T_0)} \right) \cdot \frac{mk_B \Theta_D^2}{3\Delta k^2 \hbar^2} \quad (5.1)$$

in einen Temperaturanstieg umgerechnet werden. Mit einem Impulsübertrag von  $\Delta k = 9.3 \text{ \AA}^{-1}$  und der Oberflächen-Debye-Temperatur von 81 K ergibt sich ein Temperatursprung von 56 K.



**Abbildung 5.2.:** Zeitaufgelöste Messung an Bi/Si(111). Die Messung wurde durchgeführt bei einer Elektronenenergie von 26 keV, einem Einfallswinkel von  $3.4^\circ$  und einer Proben temperatur von 90 K. Die normierte Intensität des (00)-Reflexes ist als Funktion der Verzögerungszeit aufgetragen (rote Quadrate). Die Daten können durch eine exponentiell abfallende Funktion mit einer Zeitkonstante von 11.5 ps beschrieben werden (rote Linie).

Vergleicht man diese Messung mit Daten aus der Transmissionsbeugung, fällt auf, dass die gemessene Zeitkonstante für die Anregung der Oberfläche deutlich langsamer ist. Für Experimente in Transmission wurden Werte von 2 bis 4 ps beobachtet [98, 104, 105]. Im Unterschied zum zeitaufgelösten RHEED sind diese Experimente ausschließlich empfindlich auf die Volumenanregung, da die Oberfläche oxidiert ist.

Für Bismuth wurde, wie in Abschnitt 4.2.1 beschrieben, bereits anisotropes Verhalten beobachtet. Für die Anregung von Bi-Filmen wurde beispielsweise in TED-Experimenten beobachtet, dass die Größe der mittleren quadratischen Auslenkung in Richtung der Polarisation des anregenden Lasers größer ist als senkrecht zur Polarisationsrichtung [118]. Außerdem wurde die Anregung der  $A_{1g}$ -Mode mit einer Zeitkonstante von wenigen 100 fs beispielsweise von M. Hase et al. und S. L. Johnson et al. beobachtet [44, 61]. Es ist nicht auszuschließen, dass auch an der Oberfläche durch Anregung unterschiedlicher Mo-

den eine Richtungsabhängigkeit in der Zeitkonstante vorliegen kann. Die Experimente zur Bestimmung der Anregungszeitkonstante im Volumen sind bei senkrechtem Einfall der Elektronen besonders empfindlich auf Schwingungen parallel zur Probenoberfläche. Durch Änderung des Einfallswinkels kann zusätzlich eine Empfindlichkeit auf senkrechte Moden erreicht werden. Das RHEED-Experiment ist durch den großen Impulsübertrag senkrecht zur Probenoberfläche hingegen besonders empfindlich auf Schwingungen senkrecht zur Oberfläche. Der (00)-Reflex ist ausschließlich empfindlich auf diese und blind für parallele Schwingungen.

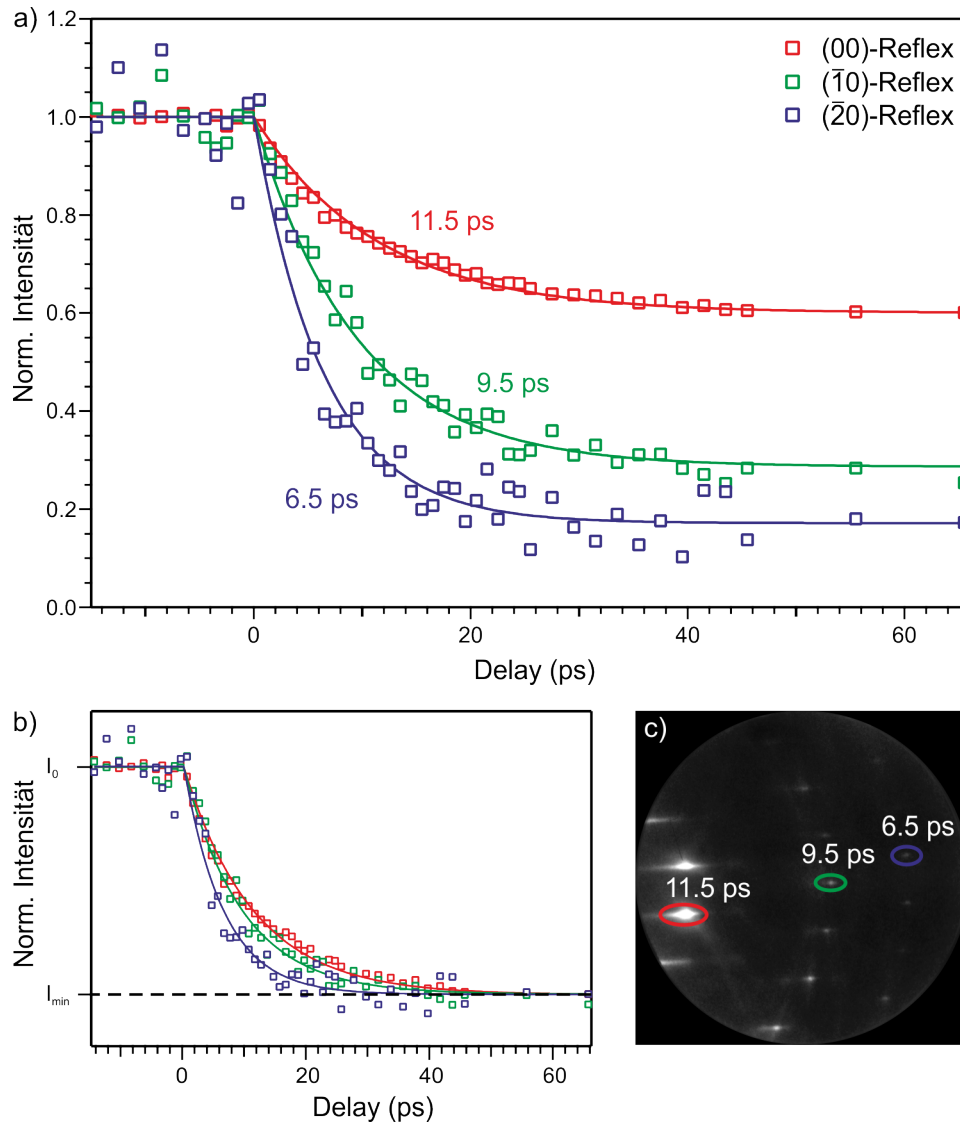
Für die lange Zeitkonstante gibt es zwei Erklärungsansätze: Zum einen ist es möglich, dass zunächst Volumenmoden angeregt werden, die nur langsam an Oberflächenmoden koppeln; zum anderen kann es sein, dass an der Oberfläche parallele Moden zuerst angeregt werden und dann an die senkrechten Moden koppeln.

Um diese Möglichkeiten zu überprüfen, erfolgt eine ausführliche Analyse aller weiteren Reflexe. Da diese eine zusätzliche parallele Komponente des Impulsübertrages aufweisen, könnte so eine schnellere Anregung der Parallelkomponente nachgewiesen werden. Für die Abregung von Schwingungen einer Pb-Monolage konnte bereits Anisotropie der Abregungszeitkonstante nachgewiesen werden [65, 79, 95]. Dabei wurden Schwingungsmoden senkrecht zur Oberfläche beobachtet, die eine lange Abregungszeitkonstante aufwiesen, da sie schlecht an das Si-Substrat ankoppelten. Parallele Schwingungen hingegen wiesen eine deutlich kürzere Abregungszeitkonstante auf.

### 5.2.1. Ausführliche Analyse aller Reflexe

In Abbildung 5.3 a) sind exemplarisch drei Intensitätsverläufe für Reflexe auf verschiedenen Lauekreisen gezeigt: Der (00)-Reflex (rot) auf dem 0. Lauekreis, der ( $\bar{1}0$ )-Reflex (grün) auf dem 1. Lauekreis und der ( $\bar{2}0$ )-Reflex (blau) auf dem 2. Lauekreis. Zunächst fällt auf, dass sich die Größe des Intensitätseinbruchs stark unterscheidet. Dies ist auf den Einfluss des Impulsübertrages im Debye-Waller-Faktor (Gleichung 2.53) zurückzuführen. Mit steigendem Impulsübertrag wird der Intensitätseinbruch bei gleichem Temperatursprung größer.

Die Auswertung der Zeitkonstanten liefert Werte, die sich deutlich unterscheiden. Der (00)-Reflex weist mit 11.5 ps die längste Zeitkonstante auf. Der ( $\bar{1}0$ )-Reflex weist eine Zeitkonstante von 9.5 ps und der ( $\bar{2}0$ )-Reflex eine Zeitkonstante von nur 6.5 ps auf. Die Zeitkonstanten werden kürzer, je größer der Intensitätseinbruch bzw. der Impulsübertrag

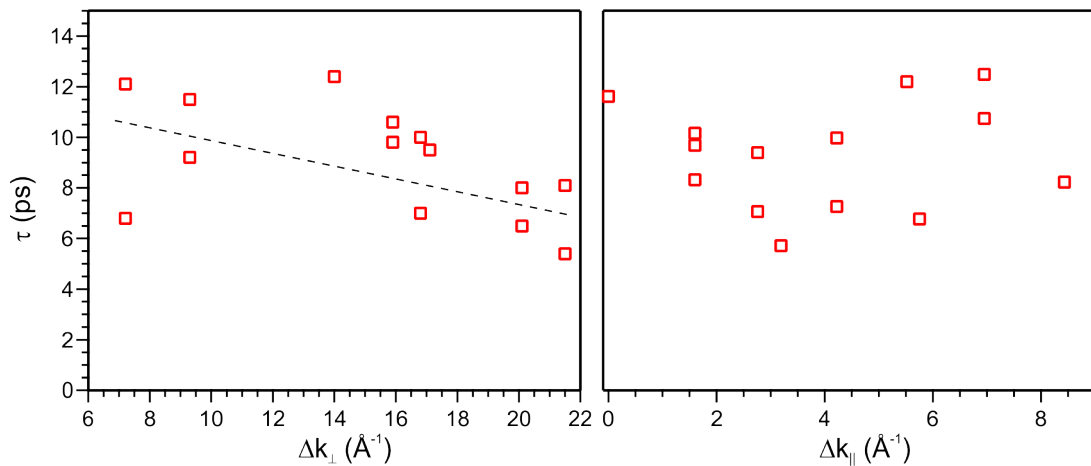


**Abbildung 5.3.:** Einbruch und Zeitkonstanten verschiedener Reflexe. a) Die normierte Intensität von drei Reflexen unterschiedlicher Laueordnungen wurde in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit aufgetragen: (00)-Reflex auf dem 0. Lauekreis (rot),  $(\bar{1}0)$ -Reflex auf dem 1. Lauekreis (grün) und  $(\bar{2}0)$ -Reflex auf dem 2. Lauekreis (blau). Die Zeitkonstante nimmt von 11.5 ps für den (00)-Reflex auf 6.5 ps für den  $(\bar{2}0)$ -Reflex ab. b) Die Kurven aus a) wurden auf einen gemeinsamen Intensitätseinbruch normiert. Durch die Normierung der Intensitätseinbrüche ist der Unterschied der Zeitkonstanten besonders deutlich zu erkennen. In c) sind die ausgewerteten Reflexe im Beugungsbild markiert und die zugehörigen Zeitkonstanten eingetragen.

ist. In Abbildung 5.3 b) wurden die Intensitätsverläufe auf den gleichen Intensitätseinbruch normiert. Hier wird der Unterschied in der Zeitkonstante besonders deutlich. In Abbildung 5.3 c) sind die drei Reflexe im Beugungsbild markiert.

Die Zeitkonstanten wurden für sämtliche Reflexe ausgewertet. Um zu überprüfen, ob sich die Zeitkonstante isotrop verhält, wurde für die Reflexe der parallele und senkrechte Impulsübertrag bestimmt. In Abbildung 5.4 ist die Zeitkonstante in Abhängigkeit von der parallelen und senkrechten Impulsübertragskomponente aufgetragen. Links ist die Zeitkonstante in Abhängigkeit von dem senkrechten Impulsübertrag dargestellt. Die Tendenz, dass die Zeitkonstante mit steigendem Impulsübertrag kürzer wird, ist in dieser Auftragung zu erkennen. Bei der Auftragung über der parallelen Komponente ist keine Abhängigkeit zu beobachten.

Wenn eine Mode parallel zu Oberfläche mit schneller Zeitkonstante existiert, wäre zu erwarten, dass mit steigendem Impulsübertrag parallel zur Oberfläche die Empfindlichkeit auf diese Mode zunimmt und die gemessene Zeitkonstante kürzer wird. Da hier der Impulsübertrag senkrecht zur Oberfläche dominiert und sich von Lauekreis zu Lauekreis dramatisch ändert, ist es nicht möglich diese Abhängigkeit zu beobachten. Bei der Auftragung als Funktion des senkrechten Impulsübertrages ist eine Abnahme der Zeitkonstante zu erkennen. Dieses Verhalten lässt sich nicht dadurch erklären, dass schnell angeregte Moden parallel zur Oberfläche existieren. Mit zunehmen-



**Abbildung 5.4.:** Die gemessene Zeitkonstante ist links in Abhängigkeit von  $\Delta k_{\perp}$  und rechts in Abhängigkeit von  $\Delta k_{\parallel}$  aufgetragen. Links ist, angedeutet durch die gestrichelte Linie, eine abnehmende Tendenz der Zeitkonstante zu erkennen.

dem Impulsübertrag senkrecht zur Oberfläche wird die Empfindlichkeit auf senkrechte Schwingungen erhöht. Durch Auswertung des (00)-Reflexes konnte jedoch eine Zeitkonstante für senkrechte Moden bestimmt werden, die bei 11.5 ps liegt. Die Abhängigkeit der Zeitkonstanten vom Impulsübertrag muss hier also gesondert untersucht werden.

Die Daten wurden hier, wie in zeitaufgelösten TED-Experimenten üblich, mit der Funktion aus Gleichung 3.29 beschrieben. Dies ist jedoch nur eine Näherung, die für kleine Intensitätseinbrüche gültig ist. Durch die geringe Oberflächen-Debye-Temperatur von Bismuth ist hier der Intensitätseinbruch 40 % und größer. Daher stellt sich die Frage, in welchem Bereich diese Näherung verwendet werden darf und wie sie sich auf die gemessene Zeitkonstante auswirkt.

Um dies zu überprüfen, wird hier zunächst der einfachste Fall betrachtet. Es wird angenommen, dass die Schwingung der Oberflächenatome isotrop und die mittlere quadratische Auslenkung proportional zur Temperatur ist. Statt von einem Intensitätsverlauf, der sich exponentiell beschreiben lässt, gehen wir nun im einfachsten Fall von einem Temperaturanstieg aus, der sich exponentiell verhält und sich wie folgt beschreiben lässt:

$$T(t) = T_0 + \Theta(t) \cdot \Delta T \cdot (1 - \exp(-t/\tau_T)). \quad (5.2)$$

$T_0$  ist die Starttemperatur und  $\Delta T$  der Temperatursprung.  $\tau_T$  ist die Zeitkonstante, die den Temperaturverlauf beschreibt und durch die Elektron-Phonon-Kopplung gegeben ist. Einsetzen des Temperaturverlaufes in den Debye-Waller-Exponenten liefert für den Intensitätsverlauf folgende Funktion:

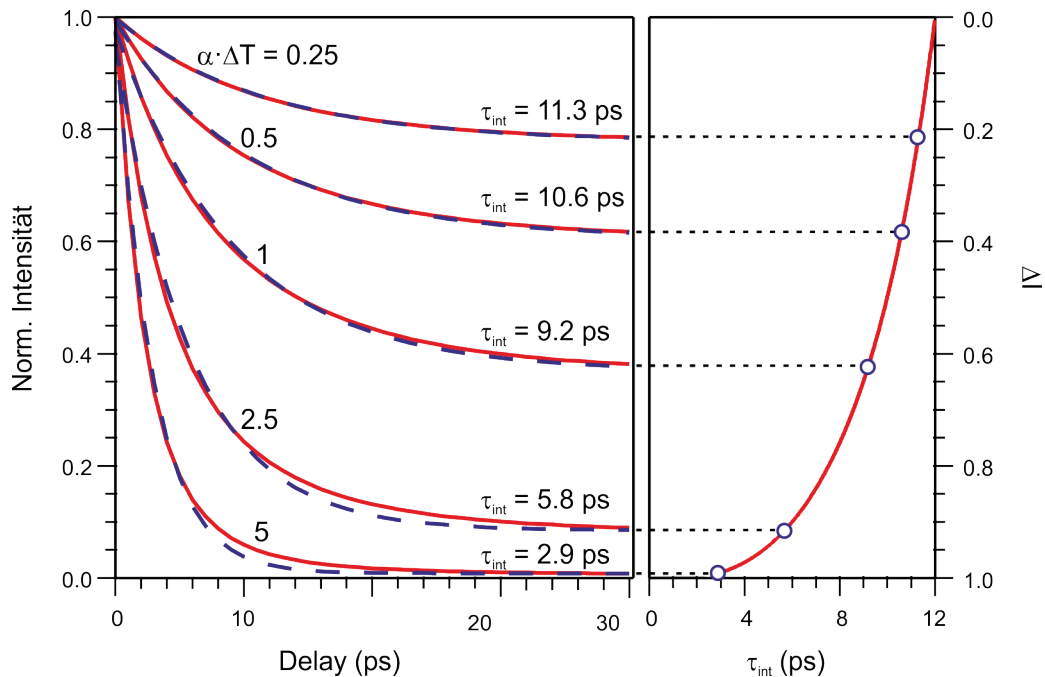
$$\begin{aligned} I(t)/I_{T_0} &= \exp(-\alpha \cdot (T(t) - T_0)) \\ &= \exp[-\Theta(t) \cdot \alpha \cdot \Delta T \cdot (1 - \exp(-t/\tau_T))]. \end{aligned} \quad (5.3)$$

Für kleine Werte für von  $\alpha \cdot \Delta T$  ist der Intensitätseinbruch gering und die Näherung

$$\frac{I(t)}{I_{90\text{K}}} \approx 1 - \Theta(t) \cdot \Delta I \cdot (1 - \exp(-t/\tau_T)) \quad (5.4)$$

liefert eine gute Beschreibung der Daten. Das bedeutet, dass die Zeitkonstante des Intensitätsverlaufes mit  $\tau_T$  des Temperaturverlaufes übereinstimmt. Um den Einfluss des Einbruchs auf die Zeitkonstante zu bestimmen, wird nun mit Gleichung 5.3 der Temperaturverlauf aus Gleichung 5.2 in einen Intensitätsverlauf umgerechnet. Es wird eine Zeitkonstante  $\tau_T = 12$  ps angenommen, die Werte für  $\alpha \cdot \Delta T$  variieren. In Abbildung 5.5

sind exemplarisch fünf Kurven für  $\alpha \cdot \Delta T$  im Bereich von 0.25 bis 5 dargestellt (rote Linien). Diese wurden anschließend durch eine exponentiell abfallende Funktion beschrieben (blau gestrichelt). Die daraus bestimmten Zeitkonstanten,  $\tau_{int}$  genannt, hängen stark von der Größe des Intensitätseinbruchs  $\Delta I$  ab und variieren von 2.9 ps bis zu 12 ps. Für  $\alpha \cdot \Delta T \leq 0.25$  beschreibt die gestrichelte Kurve die Daten sehr gut. Für größere Werte von  $\alpha \cdot \Delta T$  sind jedoch deutliche Abweichungen zu erkennen: Zu Beginn des Einbruchs fällt der Intensitätsverlauf schneller ab als die Fitfunktion und danach nähert er sich deutlich langsamer dem Intensitätsminimum. Im rechten Teil von Abbildung 5.5 ist die Zeitkonstante  $\tau_{int}$  des exponentiellen Fits in Abhängigkeit von  $\Delta I$  für den gesamten Wertebereich von  $\alpha \cdot \Delta T$  dargestellt. Es wird deutlich, dass die Abweichung der aus der



**Abbildung 5.5.:** Aus Temperaturverlauf bestimmte Intensitätsverläufe. Mittels Gleichung 5.3 wurde ein Temperaturverlauf mit einer Zeitkonstanten von 12 ps in Intensitätsverläufe mit variierenden Werten  $\alpha \cdot \Delta T$  umgerechnet. Fünf davon sind links exemplarisch dargestellt (rot). Diese Kurven wurden durch einen exponentiellen Verlauf beschrieben (blau). Die daraus ermittelte Zeitkonstante ist rechts als Funktion des Intensitätseinbruchs  $\Delta I$  aufgetragen.



Intensität ermittelten Zeitkonstante  $\tau_{int}$  von  $\tau_T = 12$  ps mit steigendem Einbruch  $\Delta I$  immer größer wird. Für Einbrüche kleiner als 20 % liegt die Abweichung der Zeitkonstante noch unter 10 %. Für sehr große Intensitätseinbrüche nimmt die Zeitkonstante  $\tau_{int}$  auf ein Viertel des Wertes von  $\tau_T$  ab.

Dass unterschiedlich große Einbrüche verschiedene Zeitkonstanten aufweisen, wie bei der in Abbildung 5.3 gezeigten Messung, kann hiermit erklärt werden. Da sämtliche Reflexe bei dieser Messung einen großen Intensitätseinbruch aufweisen, kann die Zeitkonstante  $\tau_T$  nicht direkt aus dem Intensitätsverlauf bestimmt werden. Im Folgenden werden zwei Methoden zur Bestimmung von  $\tau_T$  für große Intensitätseinbrüche vorgestellt.

#### 5.2.1.1. Methode 1: Debye-Waller-Auftragung

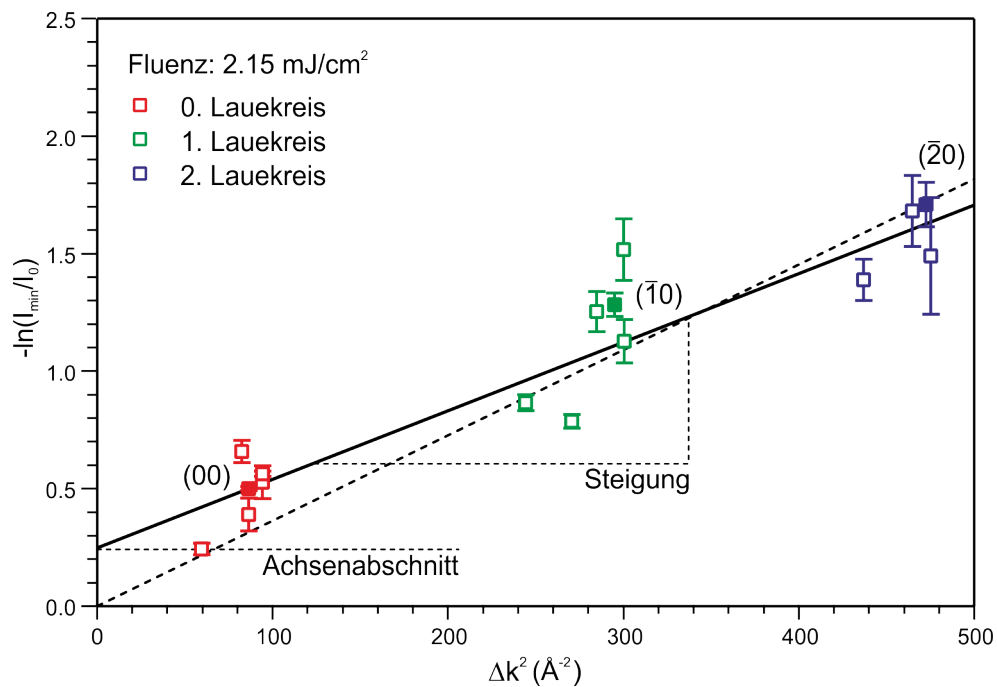
Umstellen von Gleichung 2.50 ergibt den folgenden Zusammenhang zwischen der normierten Intensität und dem Impulsübertrag:

$$-\ln \left( \frac{I(T)}{I_{T_0}} \right) = \frac{1}{3} \Delta k^2 (\langle u^2(T) \rangle - \langle u_{T_0}^2 \rangle) . \quad (5.5)$$

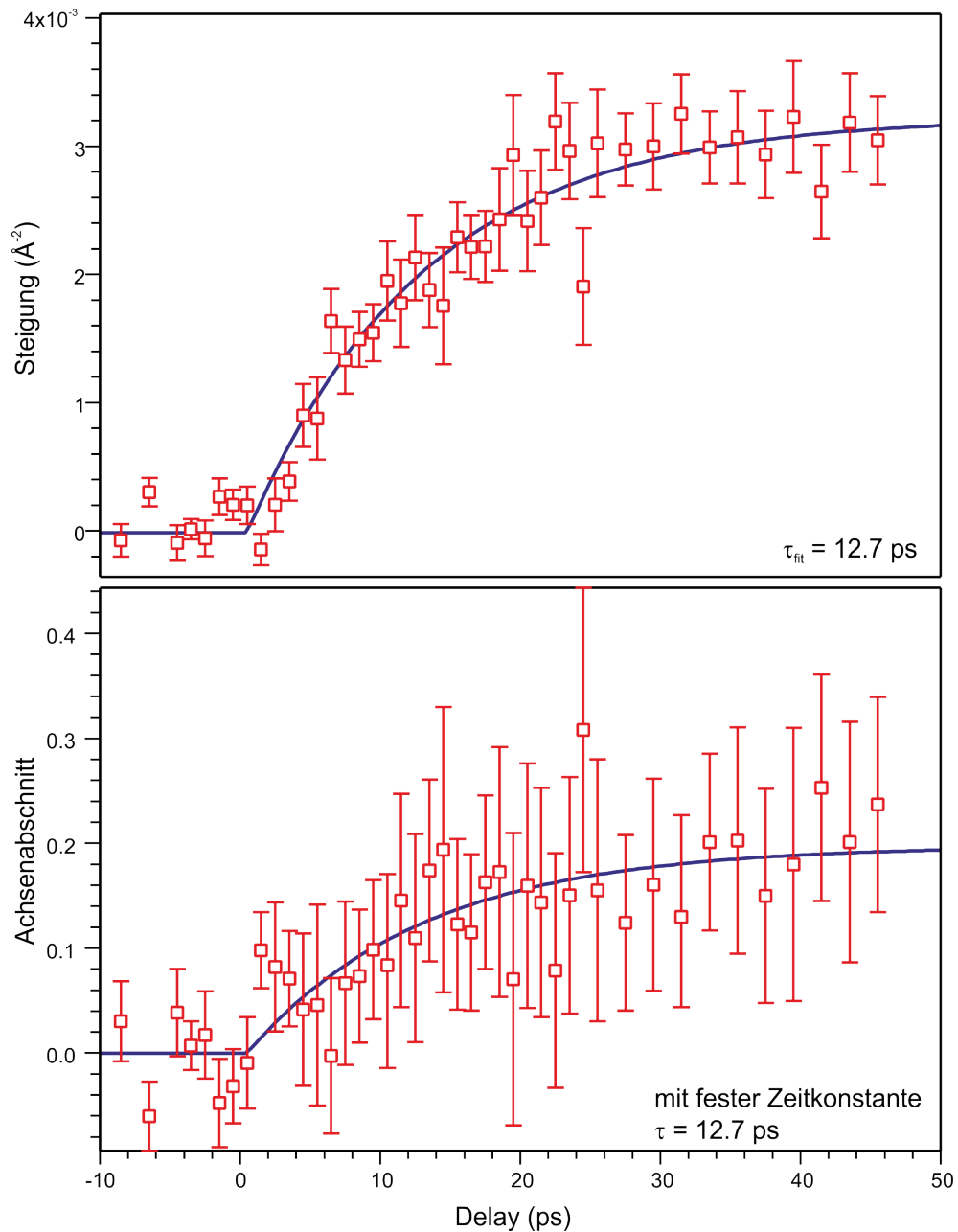
Dabei ist  $\langle u_{T_0}^2 \rangle$  die mittlere quadratische Auslenkung vor der Anregung. Wird nun der negative Logarithmus der normierten Intensität über dem quadrierten Impulsübertrag aufgetragen, wird ein linearer Anstieg durch den Ursprung erwartet. Die Steigung ist dabei bestimmt durch  $\frac{1}{3} (\langle u^2(T) \rangle - \langle u_{T_0}^2 \rangle)$ . Dies entspricht einem Drittel der Änderung der mittleren quadratischen Auslenkung, im Folgenden durch  $\Delta \langle u^2 \rangle$  abgekürzt. Diese ist proportional zum Temperatursprung.

Es wurde zunächst aus den transienten Temperaturverläufen aller Beugungsreflexe die normierte minimale Intensität  $I_{min}$  bestimmt. Das entspricht dem Wert an die sich die Funktion für  $t \rightarrow \infty$  annähert. Der negative Logarithmus des normierten Intensitätsminimums ist in Abbildung 5.6 in Abhängigkeit von  $\Delta k^2$  aufgetragen. Die unterschiedlichen Laue-Ordnungen sind dabei farblich gekennzeichnet. Die zuvor exemplarisch ausgewerteten Reflexe sind als gefüllte Datenpunkte eingetragen. Die gestrichelte Linie ist eine durch den Ursprung gezwungene Regressionsgerade und repräsentiert das erwartete Verhalten, das durch den Debye-Waller Effekt erklärt werden kann. Besser beschrieben werden die Daten jedoch durch die durchgezogene Linie, die für  $\Delta k^2 = 0$  einen Achsenabschnitt aufweist. Dieses Verhalten kann im Rahmen der kinematischen Beugungstheorie nicht erklärt werden.

Ein solches Verhalten wurde bereits in der Transmissionsbeugung beobachtet. Der (000)-Reflex hat ein temperaturabhängiges Intensitätsverhalten gezeigt [51, 34, 14, 60, 76]. Erklärt wird dies durch Mehrfachstreuungsprozesse. Es werden dabei Elektronen durch mehrere Streuereignisse in den (000)-Reflex zurückgestreut und unterliegen dabei ebenfalls dem Debye-Waller Effekt. Das führt dazu, dass auch der (000)-Reflex eine temperaturabhängige Intensität aufweist. Besonders deutlich konnte der Effekt im Zweistrahlexperiment von G. Jeschke und D. Willasch [60] beobachtet werden. Dabei wird die Beugungsgeometrie so gewählt, dass neben dem (000)-Reflex nur ein weiterer Reflex besonders stark angeregt ist. Beide Reflexe sind etwa gleich hell und weisen den selben Intensitätseinbruch auf.



**Abbildung 5.6.:** Debye-Waller-Auftragung. Der negative Logarithmus des normierten Intensitätsminimums ist in Abhängigkeit vom quadrierten Impulsübertrag aufgetragen. Die Reflexe der unterschiedlichen Lauekreise sind farblich gekennzeichnet. Die gefüllten Datenpunkte sind die drei exemplarisch ausgewerteten Reflexe. Aus dem Debye-Waller Effekt (Gleichung 2.50) wird ein linearer Anstieg ohne Achsenabschnitt erwartet (gestrichelte Linie). Besser beschreiben lassen sich die Daten durch eine Gerade, die nicht durch den Ursprung verläuft (durchgezogene Linie).



**Abbildung 5.7.:** Oben ist die aus der Debye-Waller-Auftragung bestimmte Geradensteigung in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit zwischen Anregung und Abfrage aufgetragen (rot). Der Anstieg der Geradensteigung lässt sich als exponentieller Anstieg mit einer Zeitkonstante von 12.7 ps beschreiben (blau). Unten ist der zugehörige Achsenabschnitt als Funktion der Verzögerungszeit aufgetragen. Aufgrund des großen Fehlerbalkens wurde beim Fitten die Zeitkonstante als konstant angenommen.

In [76] wurde beobachtet, dass der (000)-Reflex in einem zeitaufgelösten TED-Experiment den gleichen zeitlichen Intensitätsverlauf aufweist, wie die anderen Reflexe. Da auch im Falle von RHEED ein Achsenabschnitt beobachtet wird, könnte dieser zur Bestimmung der Zeitkonstante ausgenutzt werden. Dazu muss die in Abbildung 5.6 dargestellte Auftragung für jeden einzelnen Zeitschritt durchgeführt werden und jeweils die Geradensteigung sowie der Achsenabschnitt ausgewertet werden. In Abbildung 5.7 ist das Verhalten der Geradensteigung in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit  $\Delta t$  aufgetragen. Diese lässt sich durch einen exponentiellen Anstieg beschreiben mit einer Zeitkonstante von  $(12.7 \pm 1.2)$  ps. Da die Geradensteigung zur mittleren quadratischen Auslenkung und somit auch zu der Temperaturänderung proportional ist, entspricht die so ermittelte Zeitkonstante dem gesuchten  $\tau_T$ .

Genauso wurde mit dem Achsenabschnitt verfahren. Dieser ist unten in Abbildung 5.7 als Funktion von der Verzögerungszeit aufgetragen. Aufgrund des großen Fehlerbalkens wurde hier die aus der Geradensteigung bestimmte Zeitkonstante für den exponentiellen Verlauf angenommen. Mit dieser können die Daten gut beschrieben werden.

Aus der Änderung der Geradensteigung lässt sich der Temperatursprung ermitteln. Die Steigung ist gegeben durch  $\frac{1}{3} (\langle u(T)^2 \rangle - \langle u_{T_0}^2 \rangle)$ . Da die mittlere quadratische Auslenkung proportional zur Temperatur ist (Gleichung 2.47), ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen der Änderung der mittleren quadratischen Auslenkung  $\Delta \langle u^2 \rangle$  und dem Temperatursprung  $\Delta T$ :

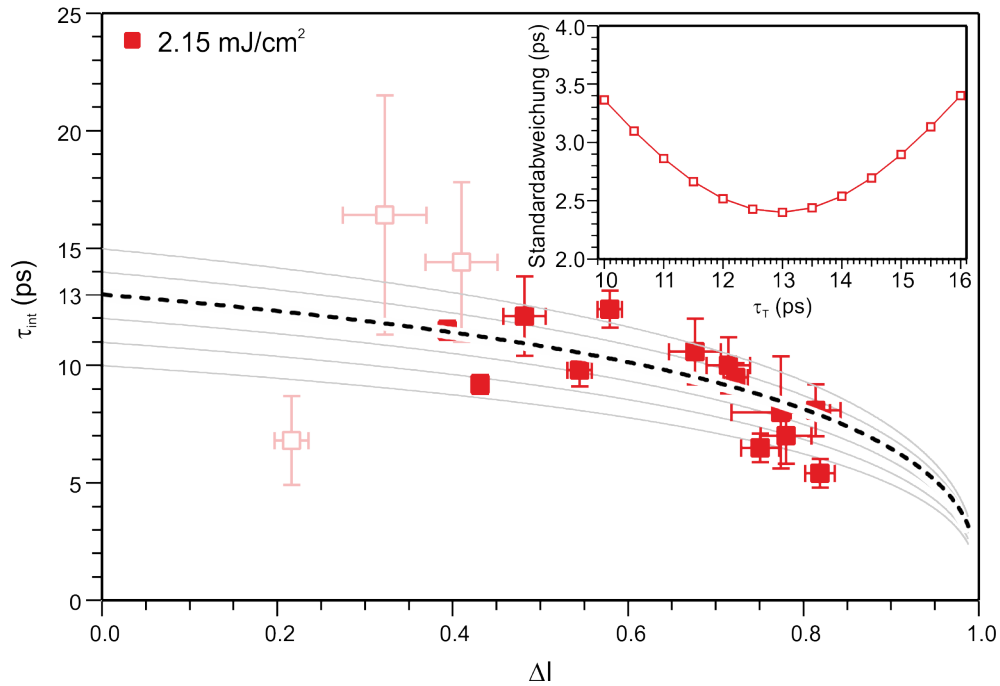
$$\Delta \langle u^2 \rangle = \frac{9\hbar^2 \Delta T}{mk_B \Theta_D^2}. \quad (5.6)$$

Mit einer Oberflächen-Debye-Temperatur von 81 K und einer Steigung von  $3 \times 10^{-3} \text{ \AA}$  ergibt sich ein Temperatursprung von etwa 28 K.

#### 5.2.1.2. Methode 2: $\tau_{int}(\Delta I)$ -Auftragung

In diesem Abschnitt wird ein zweiter Ansatz zur Bestimmung der Anregungszeitkonstanten vorgestellt. Dabei wird ausgenutzt, dass die aus dem Intensitätsverlauf ermittelte Zeitkonstante von der Größe des Intensitätseinbruchs abhängt. Dazu werden die experimentell bestimmten Zeitkonstanten der Intensität als Funktion des Intensitätseinbruchs  $\Delta I$  aufgetragen, wie in Abbildung 5.8 dargestellt (rote Quadrate). Außerdem werden Temperaturverläufe mit verschiedenen Zeitkonstanten  $\tau_T$  modelliert. Diese werden in

Intensitätsverläufe mit unterschiedlich großen Einbrüchen umgerechnet und  $\tau_{int}$  wird jeweils ermittelt. Es lässt sich so der erwartete Verlauf von  $\tau_{int}(\Delta I)$ , wie in Abbildung 5.5 rechts dargestellt, für verschiedene  $\tau_T$  ermitteln. In Abbildung 5.8 sind diese für  $\tau_T$  im Bereich von 10 bis 15 ps als graue durchgezogene bzw. schwarz gestrichelte Linien eingezeichnet. Die Standardabweichung der experimentell bestimmten Werte für  $\tau_{int}(\Delta I)$  (rote Quadrate) von den erwarteten Verläufen von  $\tau_{int}(\Delta I)$  (graue durchgezogene und schwarz gestrichelte Linien) wurde für verschiedene  $\tau_T$  bestimmt. Im Inset ist die Standardabweichung als Funktion von  $\tau_T$  aufgetragen. Die minimale Standardabweichung wurde für eine Zeitkonstante  $\tau_T = (13.0 \pm 2.4)$  ps ermittelt. Die zugehörige Kurve ist in Abbildung 5.8 als schwarz gestrichelte Linie eingezeichnet.



**Abbildung 5.8.:** Die aus dem Intensitätsverlauf bestimmte Zeitkonstante ist in Abhängigkeit von dem Intensitätseinbruch des jeweiligen Reflexes aufgetragen (rote Quadrate). Verglichen wurden die Daten mit den berechneten Verläufen von  $\tau_{int}(\Delta I)$  für verschiedene Zeitkonstanten  $\tau_T$ . Im Inset sind die berechneten Standardabweichungen in Abhängigkeit von  $\tau_T$  aufgetragen. Für einen Temperaturanstieg mit einer Zeitkonstante von 13 ps ergab sich die geringste Standardabweichung. Die zugehörige  $\tau_{int}(\Delta I)$ -Kurve ist als schwarz gestrichelte Linie eingezeichnet. Weitere  $\tau_{int}(\Delta I)$ -Verläufe sind in grau eingezeichnet.

### 5.2.1.3. Gegenüberstellung der Auswertemethoden

Mit beiden Auswertemethoden lässt sich die Anregungszeitkonstante  $\tau_T$  bestimmen. Im Rahmen des Fehlers stimmen die beiden ermittelten Werte von  $(12.7 \pm 1.2)$  ps und  $(13.0 \pm 2.4)$  ps sehr gut überein. Es hat sich herausgestellt, dass eine Auswertung unter der Annahme einer isotropen Schwingung der Oberflächenatome eine sehr gute Beschreibung der Daten liefert. Die unterschiedlichen Zeitkonstanten, die für die Intensitätsverläufe beobachtet wurden, konnten dadurch erklärt werden, dass die lineare Näherung bei der Umrechnung von Temperatur- zu Intensitätsverlauf bei großen Einbrüchen nicht gültig ist.

Die vorgestellte Auswertemethode, bei der die zeitabhängige Debye-Waller-Auftragung genutzt wird, um die Anregungszeitkonstante zu bestimmen, hat den Vorteil, dass die Geradensteigung direkt in eine Schwingungsamplitude oder Temperatur umgerechnet werden kann. Die Zeitkonstante kann sowohl aus der Änderung der Geradensteigung als auch des Achsenabschnittes bestimmt werden. Ein Nachteil dieser Methode ist, dass die einzelnen Datenpunkte in der Auftragung von  $-\ln(I(t)/I_{T_0})$  über dem quadrierten Impulsübertrag  $\Delta k^2$  sehr stark streuen können. Ein schlechtes Signal-zu-Rausch-Verhältnis bei Intensitätsverläufen einzelner Reflexe kann so zu großen Fehlern bei der Bestimmung von Steigung und Achsenabschnitt führen. In Abbildung 5.7 wird deutlich, wie groß der Fehler des Achsenabschnitts ist. Besonders wenn die Stärke der Anregung verringert wird, was mit einem geringeren Intensitätseinbruch verbunden ist, wird es schwierig, mit dieser Methode die Zeitkonstante zu bestimmen.

Bei der zweiten Methode, die die  $\tau_{int}(\Delta I)$ -Auftragung ausnutzt, wird zunächst aus dem Intensitätsverlauf eine Zeitkonstante bestimmt und dann über dem Intensitätseinbruch  $\Delta I$  aufgetragen. Die Abhängigkeit der Zeitkonstante von der Intensität wird mit dem erwarteten Verhalten verglichen, wie in Abbildung 5.8 dargestellt. Auch bei dieser Auswertemethode streuen die Datenpunkte um den erwarteten Verlauf. Vor allem, wenn die Intensitätseinbrüche sehr groß werden, unterscheiden sich die für verschiedene  $\tau_T$  erwarteten Kurven nur wenig. Daher ist eine genaue Bestimmung der Zeitkonstante besonders bei sehr starker Anregung der Probe problematisch.

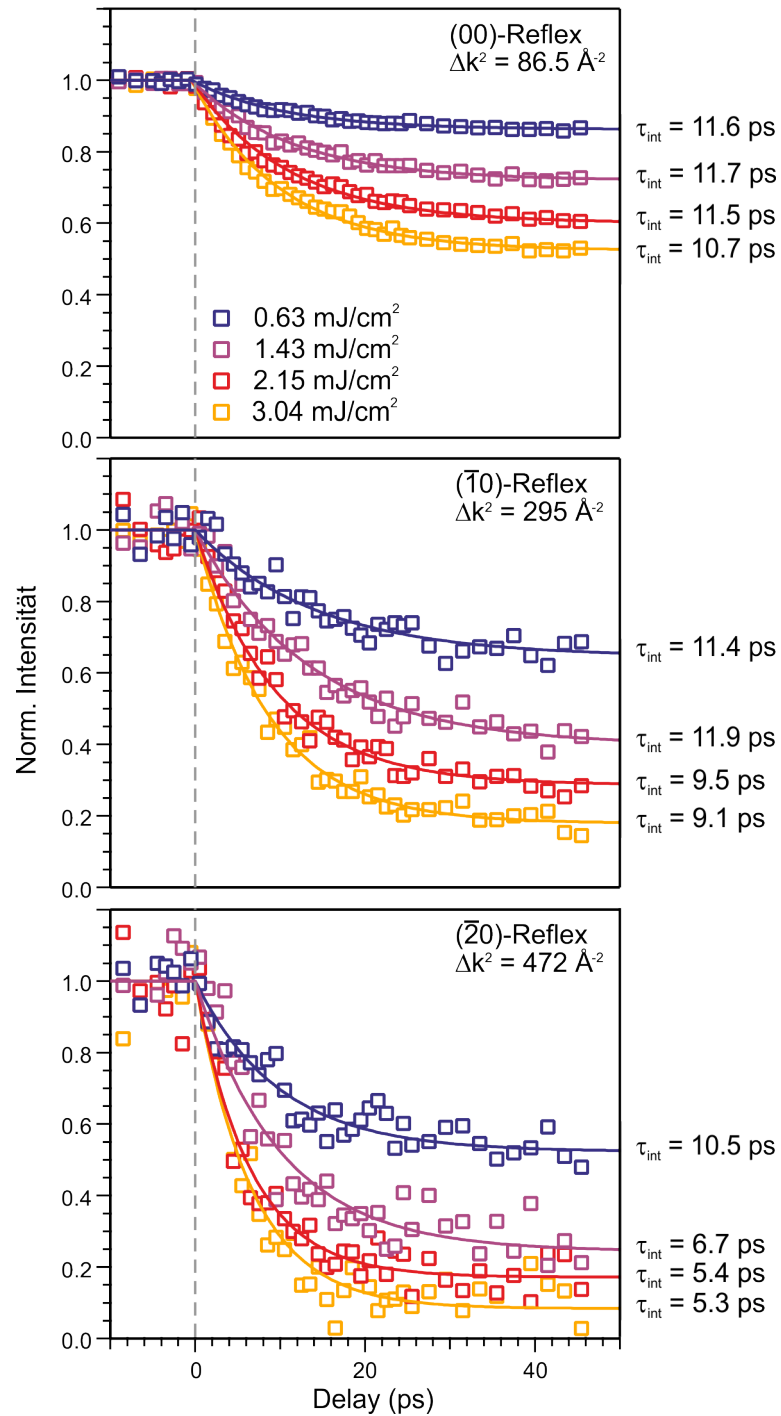
Zu bevorzugen wäre eine Auswertung, bei der der Intensitätsverlauf in einen Temperaturverlauf umgerechnet wird. Da bei der Auftragung des Intensitätseinbruchs in Abhängigkeit vom quadrierten Impulsübertrag ein Achsenabschnitt beobachtet wurde, reicht jedoch die Kenntnis der Oberflächen-Debye-Temperatur und des Impulsübertrages nicht

aus, um die Intensität in einen Temperaturverlauf umzurechnen. Diese Umrechnung ist nur möglich, wenn die Temperaturabhängigkeit der Intensität jedes einzelnen Reflexes bekannt ist. Bei Betrachtung der experimentell bestimmten Temperatursprünge wird deutlich, dass der zusätzliche Achsenabschnitt einen Einfluss auf den ermittelten Wert hat. Aus dem Intensitätseinbruch des (00)-Reflexes wurde ein Temperatursprung von 55.6 K ermittelt. Aus der Geradensteigung hingegen ergab sich ein Wert von nur 28 K. Im Folgenden wird die Debye-Waller-Auftragung genutzt, um den Temperatursprung zu bestimmen. Besonders bei geringen Anregungsfluenzen ist der zeitliche Verlauf der Geradensteigung mit einem großen Fehler verbunden und die daraus bestimmte Zeitkonstante sehr ungenau. Daher wird zur Bestimmung der Zeitkonstanten die Auswertung mit der  $\tau_{int}(\Delta I)$ -Auftragung genutzt.

### 5.2.2. Fluenzabhängige Messungen

In Abschnitt 5.2.1 wurde die Abhängigkeit der in der Intensität beobachteten Zeitkonstante von der Größe des Intensitätseinbruchs behandelt. Dabei wurde ausgenutzt, dass die Größe des Einbruchs vom Impulsübertrag  $\Delta k$  abhängt. Die Größe des Intensitätseinbruchs hängt jedoch auch von der Menge der absorbierten Energie und der damit erhöhten Schwingungsamplitude ab. Durch Ändern der Anregungsfluenz kann daher ebenfalls der Intensitätseinbruch variiert werden. Für kleine Anregungsfluenzen sollte der Intensitätseinbruch kleiner werden und die aus dem Intensitätsverlauf bestimmte Zeitkonstante sollte sich dem Wert annähern, der den Temperaturverlauf beschreibt.

In Abbildung 5.9 ist die normierte Intensität als Funktion der Verzögerungszeit für drei verschiedene Reflexe (die gleichen wie in Abschnitt 5.2.1) und vier verschiedene Anregungsfluenzen zwischen 0.63 mJ/cm<sup>2</sup> und 3.04 mJ/cm<sup>2</sup> dargestellt. Für die einzelnen Reflexe ist zu beobachten, dass sich mit steigender Fluenz der Intensitätseinbruch vergrößert. Der (00)-Reflex ( $\Delta k^2 = 86.5 \text{ \AA}^{-2}$ ) weist die kleinsten Intensitätseinbrüche auf. Die Intensitätsverläufe wurden zur Bestimmung der Zeitkonstanten  $\tau_{int}$  mit dem monoexponentiellen Abfall aus Gleichung 3.29 beschrieben. Die Zeitkonstante variiert etwas von 11.7 ps bei der geringsten Anregungsfluenz bis zu 10.7 ps für die höchste Anregungsfluenz. Die Größe des Intensitätseinbruchs ist bei den geringen Fluenzen noch in einem Bereich, der sich recht gut mit der linearen Näherung der Intensität (Gleichung 5.4) beschreiben lässt. Bei der höchsten Anregungsfluenz liegt der Einbruch bei fast 50 %, was

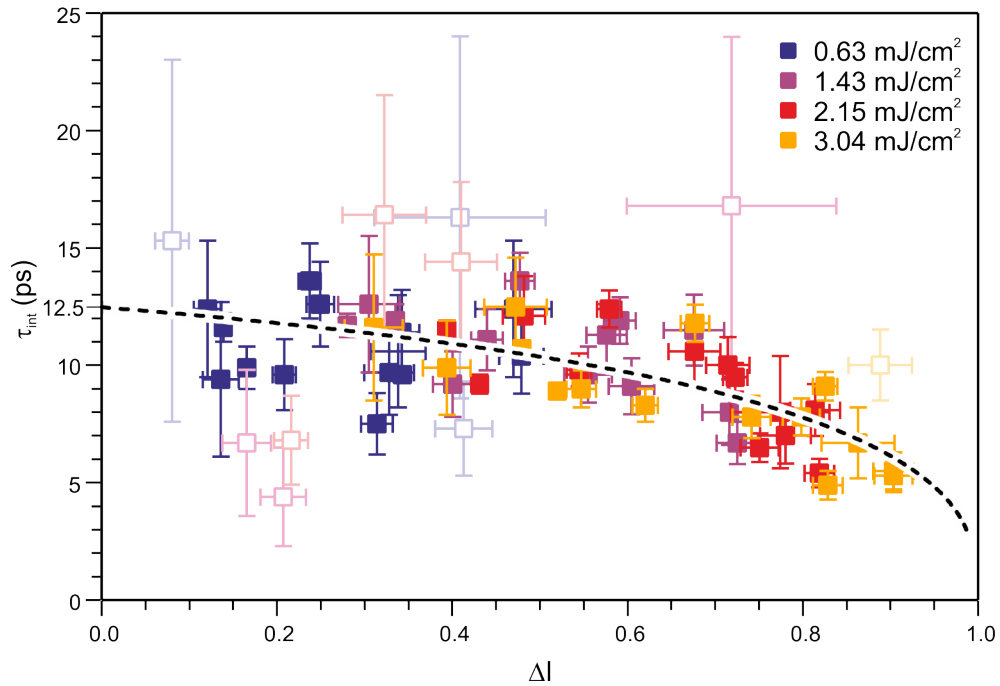


**Abbildung 5.9.:** Es wurden fluenzabhängige Messungen durchgeführt. Hier sind exemplarisch die Intensitätsverläufe von drei Reflexen (die gleichen wie in Abschnitt 5.2.1) für verschiedene Fluenzen zwischen  $0.63 \text{ mJ/cm}^2$  und  $3.04 \text{ mJ/cm}^2$  dargestellt.



zu der kürzeren Zeitkonstante  $\tau_{int}$  führt. Die Zeitkonstanten, die für den ( $\bar{1}0$ )-Reflex ( $\Delta k^2 = 295 \text{ \AA}^{-2}$ ) beobachtet wurden, zeigen eine noch deutlichere Abhängigkeit von der Anregungsfluenz. Bei der höchsten Anregungsfluenz wurde ein Intensitätseinbruch von etwa 80 % beobachtet und die bestimmte Zeitkonstante liegt bei 9.1 ps. Der ( $\bar{2}0$ )-Reflex ( $\Delta k^2 = 472 \text{ \AA}^{-2}$ ) weist Intensitätseinbrüche von bis zu 90 % auf. Dabei verringert sich die Zeitkonstante im Falle der größten Anregungsfluenz auf 5.3 ps. Das ist weniger als die Hälfte der für den Temperaturverlauf bestimmten Zeitkonstante  $\tau_T$ .

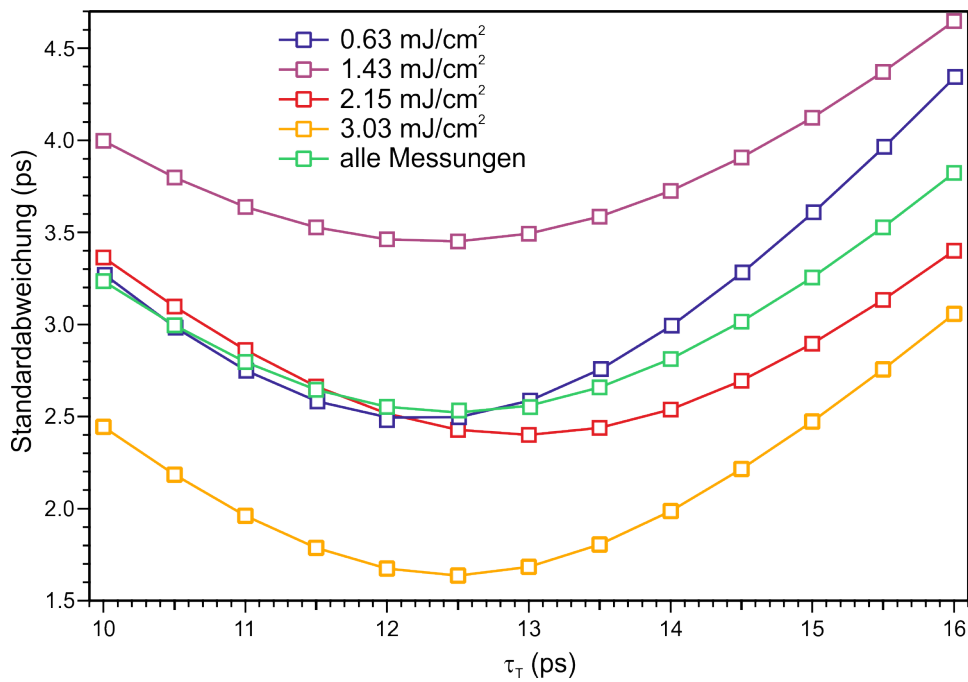
Sowohl das Erhöhen des Impulsübertrages als auch das Erhöhen der Anregungsintensität führen zu einem größeren Intensitätseinbruch. In beiden Fällen ist dies mit einer kürzeren Zeitkonstante des Intensitätsverlaufes verbunden. Um die Ergebnisse mit dem erwarteten Verhalten zu vergleichen, sind in Abbildung 5.10 die Zeitkonstanten aller Reflexe für alle vier Anregungsfluenzen als Funktion von  $\Delta I$  aufgetragen. Daten von Reflexen mit sehr



**Abbildung 5.10.:** Die aus den Intensitätsverläufen aller Reflexe bestimmten Zeitkonstanten sind für vier verschiedene Fluenzen von  $0.63 \text{ mJ/cm}^2$  bis  $3.04 \text{ mJ/cm}^2$  in Abhängigkeit vom Intensitätseinbruch aufgetragen. Die berechnete  $\tau_{int}(\Delta I)$ -Kurve für eine Zeitkonstante  $\tau_T = 12.5 \text{ ps}$  ist als schwarz gestrichelte Linie eingezeichnet.

schwacher Beugungsintensität und damit verbundenen sehr großen Fehlerbalken sind zur Übersichtlichkeit blass eingezeichnet. Zur Bestimmung der Zeitkonstanten  $\tau_T$  wird wie in Abschnitt 5.2.1.2 vorgegangen. Es werden  $\tau_{int}(\Delta I)$ -Kurven für verschiedene  $\tau_T$  und anschließend die Standardabweichung ermittelt.

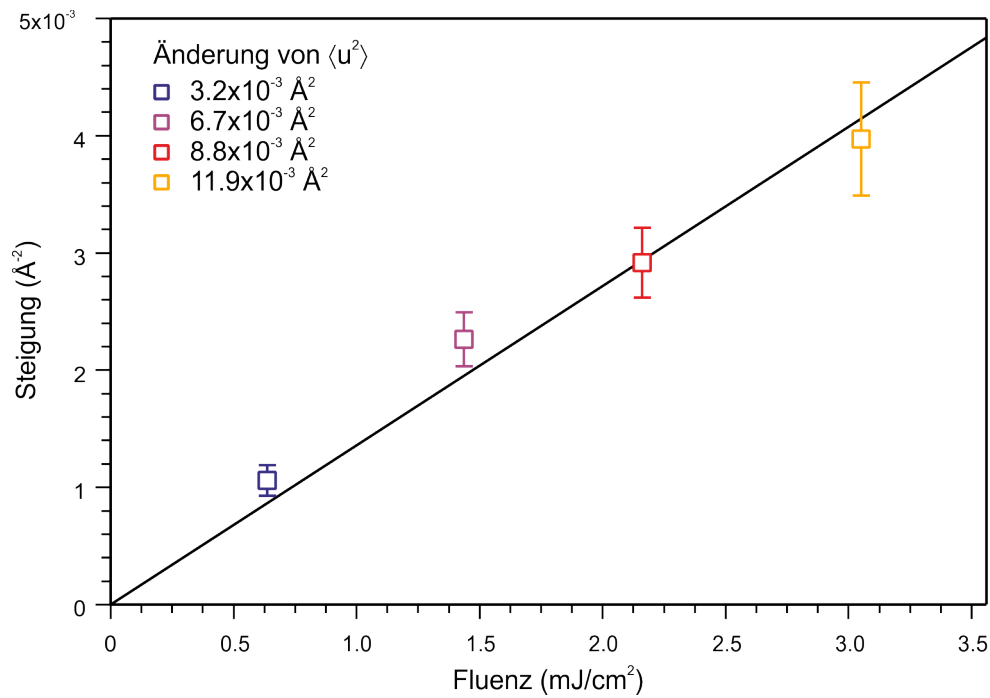
In Abbildung 5.11 sind die Standardabweichungen der verschiedenen Messreihen als Funktion von  $\tau_T$  aufgetragen. Eine Abhängigkeit der Zeitkonstante von der Fluenz konnte dabei nicht festgestellt werden. Die Auswertung der Standardabweichung der einzelnen Messreihen ergab Werte zwischen 12 ps und 13 ps. Die Werte sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst. Unter Einbeziehung aller Messreihen erhält man eine minimale Standardabweichung für  $\tau_T = (12.5 \pm 2.5)$  ps.



**Abbildung 5.11.:** Die Standardabweichung der Messdaten von  $\tau_{int}(\Delta I)$ -Kurven mit verschiedenen  $\tau_T$  wurde für die unterschiedlichen Fluenzen bestimmt und als Funktion von  $\tau_T$  aufgetragen.

Fluenz	Zeitkonstante
0.63 mJ/cm <sup>2</sup>	(12.0 ± 2.5) ps
1.43 mJ/cm <sup>2</sup>	(12.5 ± 3.5) ps
2.15 mJ/cm <sup>2</sup>	(13.0 ± 2.4) ps
3.04 mJ/cm <sup>2</sup>	(12.5 ± 1.6) ps
alle Messungen	(12.5 ± 2.5) ps

**Tabelle 5.2.:** Zusammenfassung der aus der Standardabweichung bestimmten Zeitkonstanten in Abhängigkeit von der Fluenz.



**Abbildung 5.12.:** Die Steigung der Auftragung von  $-\ln(I_{\min}/I_0)$  über  $\Delta k^2$  ist als Funktion der Fluenz aufgetragen. Die Steigung und somit auch die Änderung der mittleren quadratischen Auslenkung  $\Delta\langle u^2 \rangle$  nimmt linear mit der Fluenz zu.

Um zu überprüfen, wie der Energieeintrag von der Anregungsfluenz abhängt, wurde eine Debye-Waller-Analyse wie in Abbildung 5.6 für alle Fluenzen durchgeführt. Die Geradensteigung wurde für alle Anregungsfluenzen ermittelt. In Abbildung 5.12 ist die Geradensteigung als Funktion der Anregungsfluenz aufgetragen. Sie steigt linear mit der

Anregungsfluenz an. Somit ist auch die Änderung der mittleren quadratischen Auslenkung  $\langle u^2(T_{max}) \rangle - \langle u_{T_0}^2 \rangle$  proportional zur Anregungsfluenz. Daraus lässt sich schließen, dass die absorbierte Energie proportional zur Anregungsfluenz ist und die Schwingung der Atome im harmonischen Bereich des Potentials stattfindet. Für die höchste Anregungsfluenz von  $3.04 \text{ mJ/cm}^2$  wurde eine Änderung der mittleren quadratischen Auslenkung von  $11.9 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-2}$  bestimmt. Das entspricht einer Temperaturänderung von etwa 38 K.

### 5.2.3. Schnelle Volumenmoden an der Oberfläche?

Die ausführliche Analyse aller Reflexe lieferte eine Zeitkonstante von etwa  $(12.5 \pm 2.5) \text{ ps}$  für die Anregung der Oberfläche. Diese ist um den Faktor 4 größer als die für die Volumenmode, welche bei etwa  $2 - 4 \text{ ps}$  liegt [98, 104, 105]. Die Messdaten zeigen deutlich, dass die langsame Mode an der Oberfläche dominiert. Es stellt sich die Frage, ob die in  $2 - 4 \text{ ps}$  angeregten Volumenmoden an der Oberfläche zu beobachten sind. Um das zu überprüfen, wird ein neuer Ansatz gewählt, mit dem die zeitaufgelöste Messung bei einer Fluenz von  $3.04 \text{ mJ/cm}^2$  erneut ausgewertet wird. Zuvor wurde der zeitliche Verlauf der Intensität mit nur einer Zeitkonstante beschrieben. Nun wird angenommen, dass an der Oberfläche auch abgeschwächte Volumenmoden vorhanden sind, die mit der kurzen Zeitkonstante angeregt werden. Dies kann durch einen Intensitätsverlauf, in dem gleichzeitig die kurze Zeitkonstante der Volumenmode von etwa  $3 \text{ ps}$  und die lange Zeitkonstante der Oberflächenmode von  $12.5 \text{ ps}$  berücksichtigt werden, beschrieben werden. Beide Moden sollen unabhängig voneinander sein. Für die normierte Beugungsintensität gilt dann:

$$I_{norm}(t) = e^{-\frac{1}{3}\Delta k^2(\Delta\langle u_{bulk@surf}^2 \rangle(t) + \Delta\langle u_{surf}^2 \rangle(t))}. \quad (5.7)$$

$\Delta\langle u_{bulk@surf}^2 \rangle(t)$  und  $\Delta\langle u_{surf}^2 \rangle(t)$  ist die zeitabhängige Änderung der mittleren quadratischen Auslenkung mit schnellem Anstieg für die Volumenmode an der Oberfläche (bulk@surf) bzw. mit langsamem Anstieg für die Oberflächenmode (surf). Der zeitliche Verlauf der mittleren quadratischen Auslenkung sei jeweils gegeben durch:

$$\Delta\langle u^2 \rangle(t) = \Theta(t) \cdot \Delta\langle u^2 \rangle_{\infty} \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right). \quad (5.8)$$

Dabei sei  $\Delta\langle u^2 \rangle_{\infty}$  die Änderung der mittleren quadratischen Auslenkung nach Erreichen des Intensitätsminimums.  $\tau$  ist die jeweilige Anregungszeitkonstante der schnellen

Volumen- bzw. langsamen Oberflächenmode. Es ergibt sich damit folgende Funktion für den Intensitätsverlauf:

$$I_{norm}(t) = e^{-\Theta(t) \cdot \frac{1}{3} \Delta k^2 \left( \Delta \langle u_{bulk@surface}^2 \rangle \cdot \left( 1 - e^{-\frac{t}{\tau_{fast}}} \right) + \Delta \langle u_{surface}^2 \rangle \cdot \left( 1 - e^{-\frac{t}{\tau_{slow}}} \right) \right)}. \quad (5.9)$$

Zur Beschreibung der Daten wird diese Funktion so umgeschrieben, dass das Verhältnis der mittleren quadratischen Auslenkungen eingeht:

$$I_{norm}(t) = e^{-\Theta(t) \cdot c \cdot \left( \frac{\Delta \langle u_{bulk@surface}^2 \rangle}{\Delta \langle u_{surface}^2 \rangle} \cdot \left( 1 - e^{-\frac{t}{\tau_{fast}}} \right) + \left( 1 - e^{-\frac{t}{\tau_{slow}}} \right) \right)}. \quad (5.10)$$

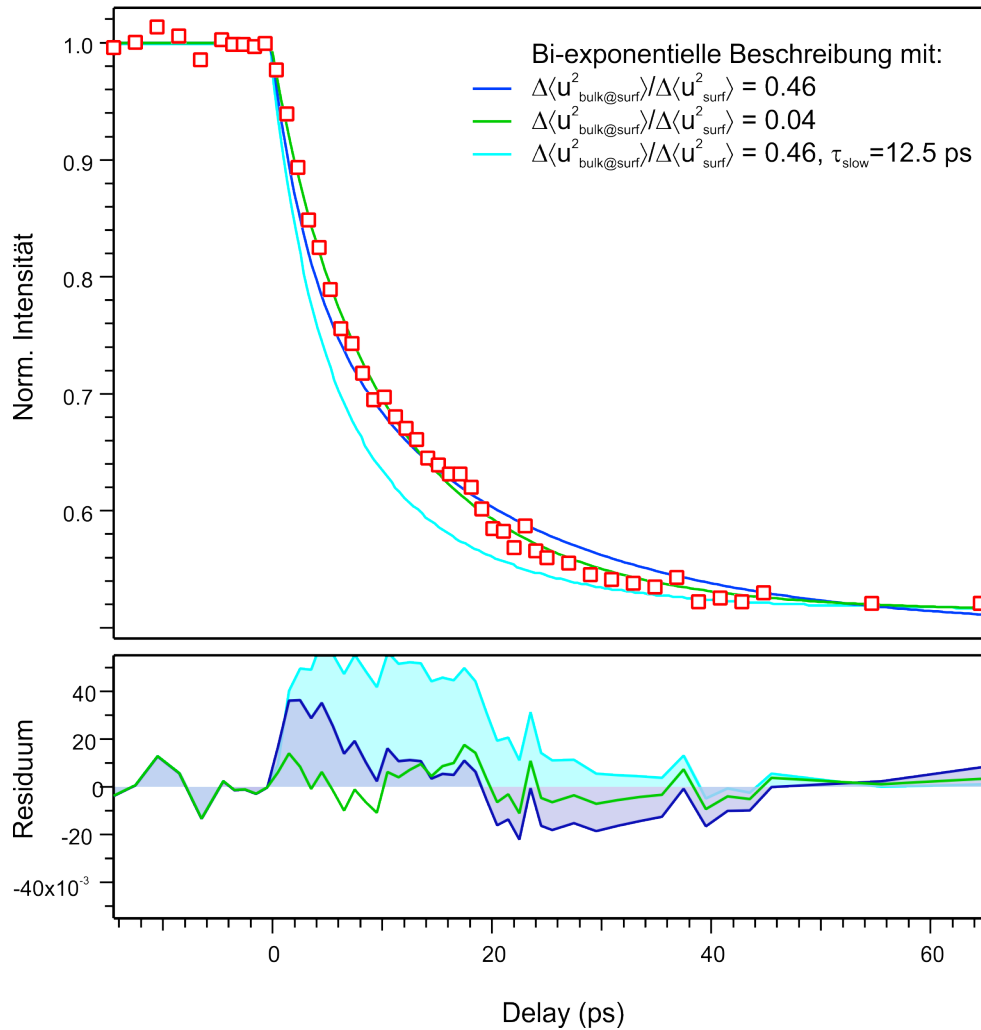
Der Vorfaktor  $c$  ist dabei durch  $\frac{1}{3} \Delta k^2 \cdot \Delta \langle u_{surface}^2 \rangle$  gegeben. Die kurze Zeitkonstante wird im Folgenden als konstant angenommen. Aus TED-Messungen ergaben sich Anregungszeitkonstanten im Bereich von 2 – 4 ps für die Volumenanregung. Da die RHEED-Experimente bei einer Elektronenenergie von 26 keV durchgeführt wurden, kann die gemessene Zeitkonstante durch die gegebene Zeitauflösung beeinflusst werden. In Anhang A.3.1 wird der Einfluss der Zeitauflösung auf die Zeitkonstante behandelt. Es wurde untersucht, wie stark sich eine Zeitkonstante in der Größenordnung von 3 ps durch velocity mismatch bei 26 keV verlängert. Mit einer Änderung von 3 ps zu 3.3 ps ist der Einfluss der Zeitauflösung sehr gering. Daher wird hier als Zeitkonstante  $\tau_{fast}$  zunächst der größte für die Anregung von Volumenmoden bestimmte Wert von 4 ps angenommen. Später wird überprüft, welchen Einfluss eine kürzere Zeitkonstante hat.

Es wird zuerst der Fall betrachtet, dass die Amplitude der schnell angeregten Volumenmode nicht zur Oberfläche hin abgeschwächt wird, so dass  $\langle u_{bulk@surf}^2 \rangle = \langle u_{bulk}^2 \rangle$  gilt, wobei  $\langle u_{bulk}^2 \rangle$  die mittlere quadratische Auslenkung im Volumen ist. Es lässt sich mittels Gleichung 2.47 und bekannten Debye-Temperaturen für Volumen und Oberfläche von 120 K bzw. 81 K das Verhältnis der mittleren quadratischen Auslenkungen bestimmen:

$$\frac{\Delta \langle u_{bulk}^2 \rangle}{\Delta \langle u_{surf}^2 \rangle} = \frac{\langle u_{bulk}^2 \rangle}{\langle u_{surf}^2 \rangle} = \frac{\Theta_{D,surf}^2}{\Theta_{D,bulk}^2} = \left( \frac{81 \text{ K}}{120 \text{ K}} \right)^2 \approx 0.46. \quad (5.11)$$

Das bedeutet, dass die Änderung der mittleren quadratischen Auslenkung der Volumenmoden um den Faktor 0.46 kleiner ist als die der Oberflächenmoden. Setzt man diesen Wert in Gleichung 5.10 ein, so lässt sich der gemessene Intensitätsverlauf nicht be-

schreiben. In Abbildung 5.13 wird dies deutlich. Der Intensitätsverlauf des (00)-Reflexes wurde mit einem festen Verhältnis von  $\Delta\langle u_{bulk@surf}^2 \rangle / \Delta\langle u_{surf}^2 \rangle = 0.46$  gefittet (dunkelblau). Dabei ist die Zeitkonstante  $\tau_{slow} = 22$  ps. Die Abweichung von den Mess-

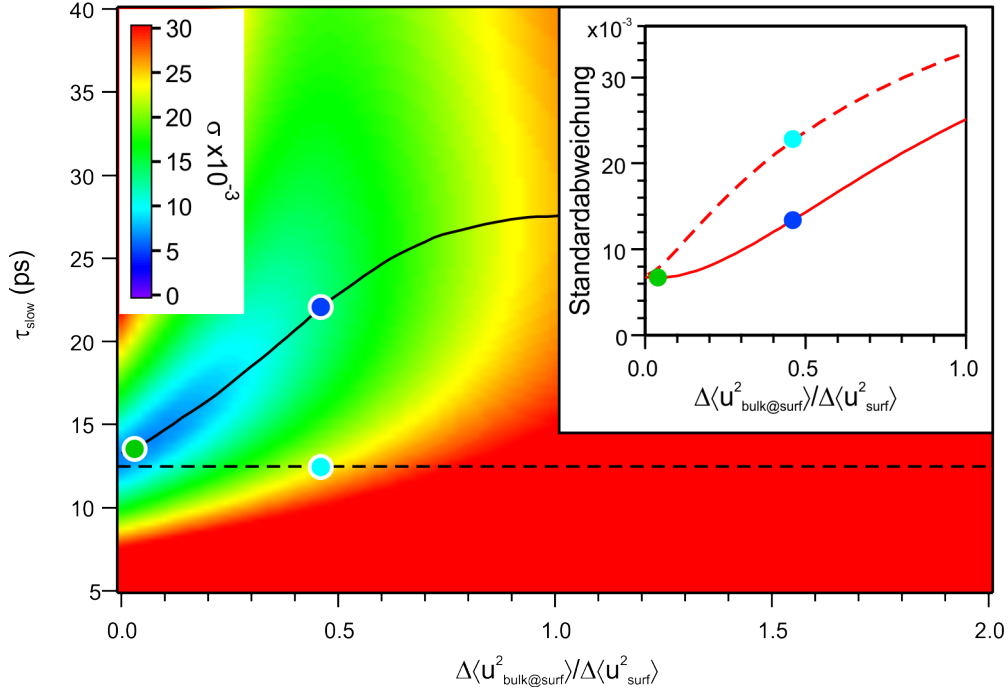


**Abbildung 5.13.:** Der Verlauf der normierten Intensität des (00)-Reflexes als Funktion der Verzögerungszeit bei einer Fluenz von  $3.04 \text{ mJ/cm}^2$  wurde mit der Funktion aus Gleichung 5.10 beschrieben. Die kurze Zeitkonstante wurde dabei bei 4 ps festgehalten. Das Verhältnis  $\Delta\langle u_{bulk@surf}^2 \rangle / \Delta\langle u_{surf}^2 \rangle$  wurde freigelassen (grün) bzw. bei 0.46 festgehalten (dunkelblau und hellblau). Bei der hellblauen Kurve wurde zusätzlich die lange Zeitkonstante bei 12.5 ps festgehalten. Unten sind die zugehörigen Residuen aufgetragen. Die beste Beschreibung der Daten liefert die grüne Kurve.

daten ist auffällig groß. Daher wurde das Verhältnis  $\Delta\langle u_{bulk@surf}^2 \rangle / \Delta\langle u_{surf}^2 \rangle$  anschließend freigelassen (grün). Die beste Beschreibung der Daten liefert das Verhältnis  $\Delta\langle u_{bulk@surf}^2 \rangle / \Delta\langle u_{surf}^2 \rangle = 0.04$  und eine Zeitkonstante von 13.2 ps. In dem Fall wäre die Änderung der Amplitude der Schwingungsmode mit der kurzen Zeitkonstante an der Oberfläche um den Faktor 10 kleiner und damit verschwindend gering. Als dritte Kurve ist der Fall eingezeichnet, dass das Verhältnis von  $\Delta\langle u_{bulk@surf}^2 \rangle / \Delta\langle u_{surf}^2 \rangle = 0.46$  ist und gleichzeitig beide Zeitkonstanten mit 4 ps bzw. 12.5 ps festgehalten werden (hellblau). Diese Kurve beschreibt die Daten nicht.

Das zeigt, dass bei einem großen Einfluss der schnellen Volumenmoden an der Oberfläche die Zeitkonstante von 12.5 ps keine gute Beschreibung liefert. Die Zeitkonstante  $\tau_{slow}$  wird länger, je größer der Einfluss der Moden mit der kurzen Zeitkonstante ist. Die Residuen aller drei Kurven sind im unteren Teil der Abbildung zusammengefasst. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Kurve mit  $\Delta\langle u_{bulk@surf}^2 \rangle / \Delta\langle u_{surf}^2 \rangle = 0.04$  die beste Beschreibung der Daten liefert.

Um mehr Aufschluss darüber zu erhalten, wie groß der Einfluss der schnellen Mode an der Oberfläche ist, wurde die Standardabweichung der Fitfunktion aus Gleichung 5.10 von den Daten in Abhängigkeit vom Verhältnis  $\Delta\langle u_{bulk@surf}^2 \rangle / \Delta\langle u_{surf}^2 \rangle$  und von der langen Zeitkonstante ermittelt. In Abbildung 5.14 ist die Standardabweichung  $\sigma$  als Funktion von  $\Delta\langle u_{bulk@surf}^2 \rangle / \Delta\langle u_{surf}^2 \rangle$  und  $\tau_{slow}$  aufgetragen. Es ist deutlich ein Minimum für Werte von  $\Delta\langle u_{bulk@surf}^2 \rangle / \Delta\langle u_{surf}^2 \rangle < 0.3$  zu erkennen. Die lange Zeitkonstante liegt dabei im Bereich von etwa 12 – 19 ps, ansteigend mit dem Verhältnis der mittleren quadratischen Auslenkungen. Die schwarze durchgezogene Linie beschreibt die Lage des besten Fits von  $\tau_{slow}$  in Abhängigkeit von  $\Delta\langle u_{bulk@surf}^2 \rangle / \Delta\langle u_{surf}^2 \rangle$ . Die gestrichelte Linie liegt bei dem zuvor durch monoexponentielle Beschreibung ermittelten Wert für die lange Zeitkonstante von 12.5 ps. Im Inset ist die Standardabweichung entlang dieser beiden Linien aufgetragen. Die farbigen Punkte repräsentieren die Fitparameter der in Abbildung 5.13 dargestellten Kurven. Im Inset wird bei Betrachtung des Verlaufes der Standardabweichung entlang der durchgezogenen Linie deutlich, dass  $\Delta\langle u_{bulk@surf}^2 \rangle / \Delta\langle u_{surf}^2 \rangle$  sehr klein sein muss. Bis etwa  $\Delta\langle u_{bulk@surf}^2 \rangle / \Delta\langle u_{surf}^2 \rangle = 0.2$  verläuft die Kurve recht flach, danach steigt sie immer weiter an. Die beste Beschreibung der Daten liefert somit  $\Delta\langle u_{bulk@surf}^2 \rangle / \Delta\langle u_{surf}^2 \rangle \leq 0.2$ . Daraus ergibt sich, dass die mittlere quadratische Auslenkung der schnellen Volumenmoden an der Oberfläche im Vergleich zu jenen im Volumen mindestens um einen Faktor von 0.43 abgeschwächt ist. Die dominierende Oberflächenmode mit der langen Zeitkonstante  $\tau_{slow}$  hat eine Änderung der mittleren quadratischen



**Abbildung 5.14.:** Die Standardabweichung ist als Funktion vom Verhältnis  $\langle u^2_{\text{bulk@surf}} \rangle / \langle u^2_{\text{surf}} \rangle$  und der langen Zeitkonstante  $\tau_{\text{slow}}$  aufgetragen.  $\tau_{\text{fast}}$  wurde bei einem Wert von 4 ps festgehalten. Ein Minimum ist für kleine Werte von  $\langle u^2_{\text{bulk@surf}} \rangle / \langle u^2_{\text{surf}} \rangle$  und Zeitkonstanten im Bereich von etwa 12 – 19 ps zu beobachten. Die schwarze durchgezogene Linie beschreibt die Lage des Minimums der Standardabweichung in Abhängigkeit von  $\langle u^2_{\text{bulk@surf}} \rangle / \langle u^2_{\text{surf}} \rangle$ . Die gestrichelte Linie ist konstant bei  $\tau_{\text{slow}} = 12.5$  ps. Im Inset ist die Standardabweichung entlang dieser Linien aufgetragen.

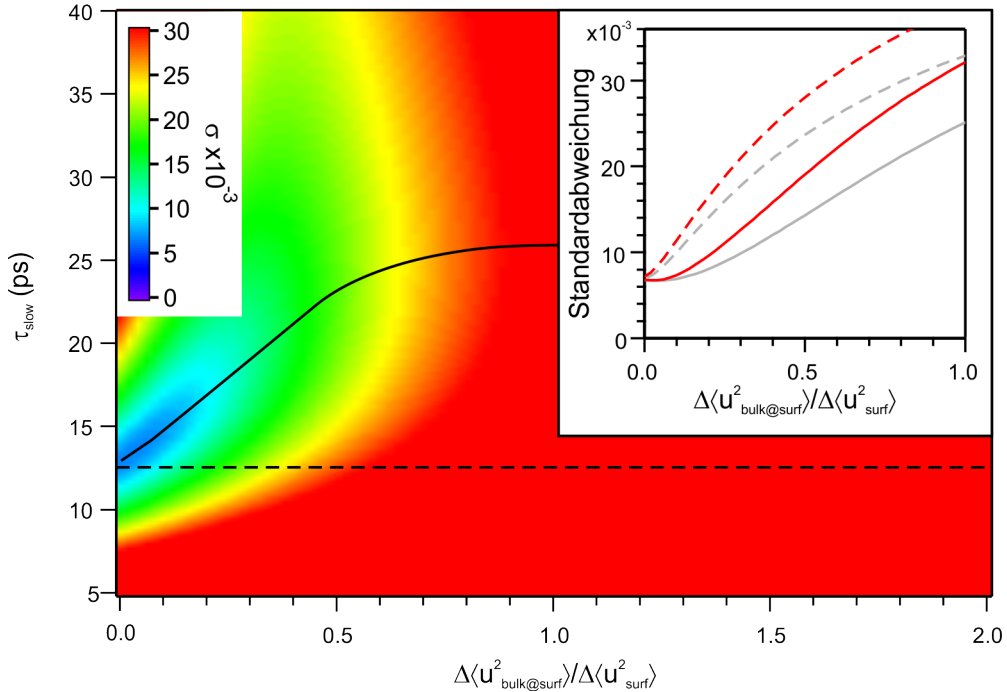
Auslenkung  $\Delta\langle u^2_{\text{surf}} \rangle$ , die mindestens um einen Faktor 5 größer ist als die der schnellen Volumenmoden an der Oberfläche  $\Delta\langle u^2_{\text{bulk@surf}} \rangle$ .

Zwei Dinge wurden bei der Auswertung mit biexponentiellem Verhalten nicht berücksichtigt. Zum einen wurde der Einfluss des Wertes kurzen Zeitkonstante nicht untersucht und zum anderen wurden durch Analyse des (00)-Reflexes ausschließlich Schwingungsmoden mit senkrechter Komponente berücksichtigt.

Die kurze Zeitkonstante wurde zuvor mit 4 ps als konstant angenommen. Dies ist der maximale Wert, der für diese in anderen zeitaufgelösten Experimenten bestimmt wurde. Im nächsten Schritt wird überprüft, welchen Einfluss eine kürzere Zeitkonstante

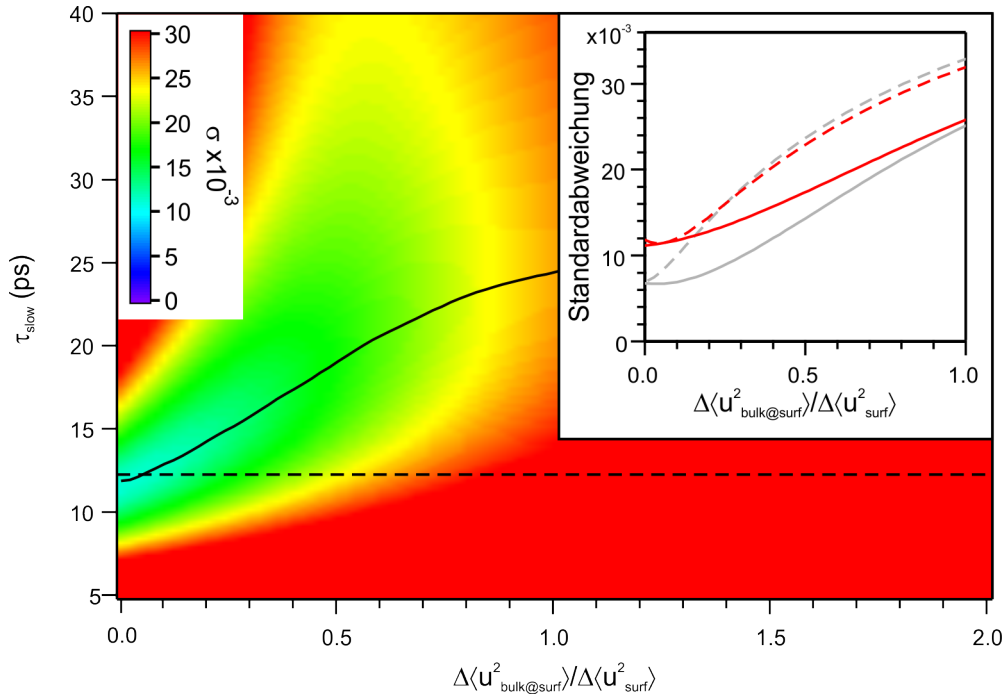


von 3 ps auf die Standardabweichung hat. Dazu wird die Auswertung mit  $\tau_{fast} = 3$  ps wiederholt. In Abbildung 5.15 ist die Standardabweichung des Fits als Funktion von  $\Delta\langle u_{bulk@surf}^2 \rangle / \Delta\langle u_{surf}^2 \rangle$  und  $\tau_{slow}$  aufgetragen. Die optimalen Werte von  $\tau_{slow}$  in Abhängigkeit von  $\Delta\langle u_{bulk@surf}^2 \rangle / \Delta\langle u_{surf}^2 \rangle$  sind als durchgezogene Linie eingezeichnet. Im Inset ist die Standardabweichung entlang dieser Linie aufgetragen (rot). Zum Vergleich ist die Kurve aus der Auswertung mit 4 ps in grau eingetragen. Es fällt auf, dass das Minimum hier stärker eingegrenzt ist als bei der Beschreibung mit einer Zeitkonstanten von 4 ps. Das würde die oben abgeschätzte Abnahme der mittleren quadratischen Auslenkung der schnellen Volumenmoden zur Oberfläche hin verstärken.



**Abbildung 5.15.:** Die Standardabweichung ist als Funktion vom Verhältnis  $\langle u_{bulk@surf}^2 \rangle / \langle u_{surf}^2 \rangle$  und der langen Zeitkonstante  $\tau_{slow}$  aufgetragen. Die kurze Zeitkonstante wurde hier bei 3 ps festgehalten. Die schwarze durchgezogene Linie beschreibt die Lage des Minimums der Standardabweichung in Abhängigkeit von  $\langle u_{bulk@surf}^2 \rangle / \langle u_{surf}^2 \rangle$ . Die gestrichelte Linie ist konstant bei  $\tau_{slow} = 12.5$  ps. Im Inset ist die Standardabweichung entlang dieser Linien aufgetragen (rot). In grau sind die Kurven für die Auswertung mit 4 ps eingetragen.

Um parallele Schwingungen zu berücksichtigen erfolgte diese Auswertung für den  $(\bar{1}\bar{1})$ -Reflex mit zusätzlicher Impulsübertragskomponente. Die Standardabweichung als Funktion von  $\Delta\langle u_{bulk@surf}^2 \rangle / \Delta\langle u_{surf}^2 \rangle$  und  $\tau_{slow}$  ist in Abbildung 5.16 dargestellt. Insgesamt kann eine gute Übereinstimmung mit der Auswertung des (00)-Reflexes beobachtet werden. Die Reflexintensität des  $(\bar{1}\bar{1})$ -Reflexes entspricht einem Viertel der des (00)-Reflexes. Dies ist verbunden mit zunehmendem Rauschen der Messdaten und hat zur Folge, dass hier das Minimum der Standardabweichung nicht so stark ausgeprägt und die Kurve entlang der durchgezogenen Linie etwas flacher verläuft. Einen deutlichen Hinweis auf zusätzlichen Einfluss schneller Moden gibt es nicht.



**Abbildung 5.16.:** Die Standardabweichung ist für den  $(\bar{1}\bar{1})$ -Reflex als Funktion vom Verhältnis  $\langle u_{bulk@surf}^2 \rangle / \langle u_{surf}^2 \rangle$  und der langen Zeitkonstante  $\tau_{slow}$  aufgetragen. Die kurze Zeitkonstante wurde hier bei 4 ps festgehalten. Die schwarze durchgezogene Linie beschreibt die Lage des Minimums der Standardabweichung in Abhängigkeit von  $\langle u_{bulk@surf}^2 \rangle / \langle u_{surf}^2 \rangle$ . Die gestrichelte Linie ist konstant bei  $\tau_{slow} = 12.5$  ps. Im Inset ist die Standardabweichung entlang dieser Linien aufgetragen (rot). In grau sind die Kurven für die Auswertung des (00)-Reflexes eingetragen.

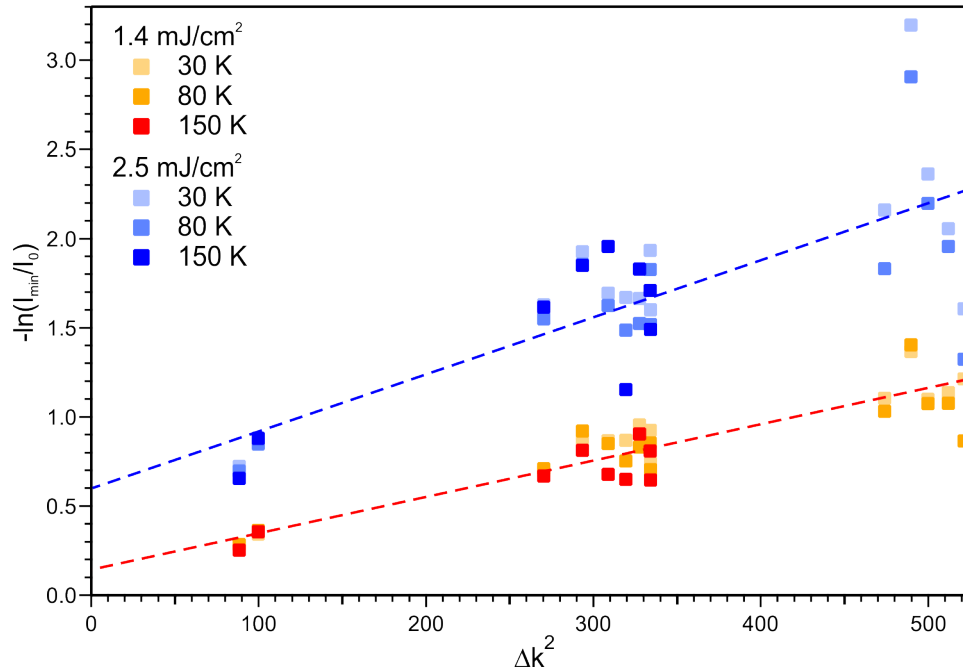
Die Auswertung mit der biexponentiellen Beschreibung der Daten liefert insgesamt keinen Hinweis auf die Existenz der schnell angeregten Mode an der Oberfläche. Die Änderung der mittleren quadratischen Auslenkung dieser Mode ist an der Oberfläche im Vergleich zum Volumen sehr stark abgeschwächt. Die Auswertung der Standardabweichung liefert eine Abschwächung der mittleren quadratischen Auslenkung auf höchstens das 0.43-fache des Volumenwertes, was  $1/5$  der mittleren quadratischen Auslenkung an der Oberfläche entspricht. Eine Anisotropie in der Zeitkonstante konnte durch Auswertung eines weiteren Reflexes mit zusätzlichem parallelen Impulsübertrag nicht beobachtet werden.

#### 5.2.4. Temperaturabhängige Messungen

Die an der Oberfläche bestimmten Zeitkonstanten sind deutlich länger als die für das Volumen. Durch die Änderung der Anregungsfluenz konnte ausgeschlossen werden, dass eine Fluenzabhängigkeit die Ursache für die lange Zeitkonstante ist. Es gibt einen Unterschied zwischen den zeitaufgelösten Experimenten in Reflexion und Transmission, der bisher noch nicht berücksichtigt wurde: Die Messungen in Transmission fanden bei Raumtemperatur statt, während die in den vorherigen Abschnitten ausgewerteten Messungen bei einer Temperatur von 90 K durchgeführt wurden. Eine Temperaturabhängigkeit der Zeitkonstante ist nicht auszuschließen. Von V. Tinnemann wurden im Rahmen ihrer Masterarbeit [109] temperaturabhängige Messungen an einem 12 nm dicken Bismuthfilm durchgeführt und zur Auswertung zur Verfügung gestellt.

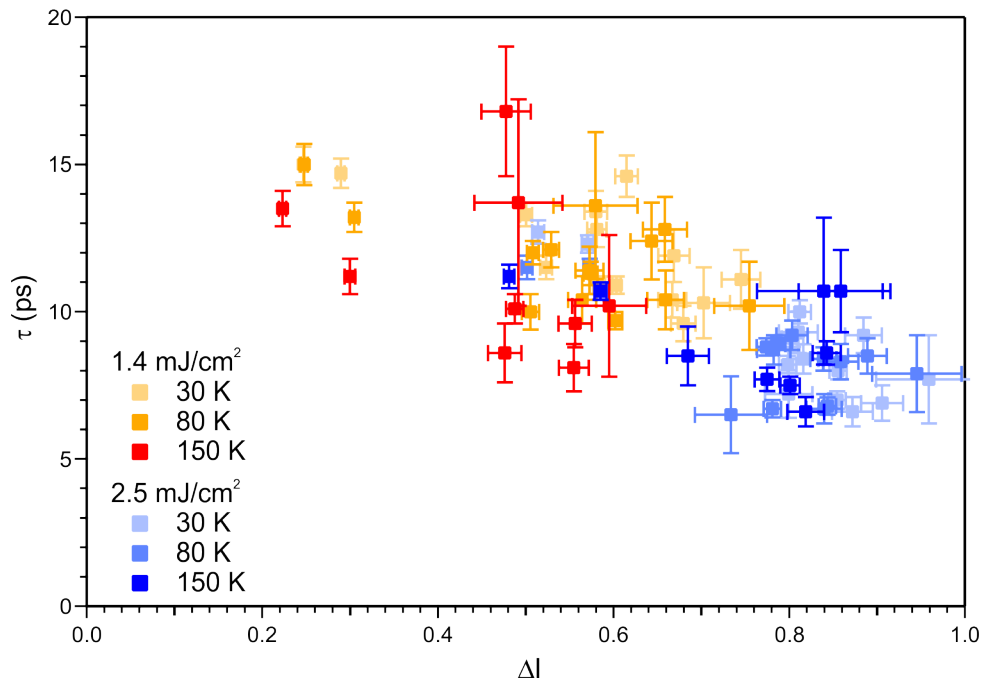
Es erfolgten Messungen bei zwei verschiedenen Fluenzen von  $1.4 \text{ mJ/cm}^2$  und  $2.5 \text{ mJ/cm}^2$  und verschiedenen Probertemperaturen. Für alle Messreihen wurden die Intensitätsverläufe aller Reflexe ausgewertet. Die Intensitätseinbrüche und Zeitkonstanten wurden mit der monoexponentiellen Funktion aus Gleichung 3.29 bestimmt. In Abbildung 5.17 ist der negative Logarithmus des normierten Intensitätsminimums als Funktion vom quadrierten Impulsübertrag  $\Delta k^2$  aufgetragen. Bei beiden Fluenzen kann für die verschiedenen Probertemperaturen kein Unterschied in der Steigung festgestellt werden. Das bedeutet, dass die Temperatursprünge unabhängig von der Probertemperatur sind. Durch die Datenpunkte wurden Regressionsgeraden gelegt. Aus der Geradensteigung kann jeweils ein Temperatursprung bestimmt werden. Bei der niedrigen Fluenz wurde eine Steigung von  $1.93 \times 10^{-3} \text{ \AA}^2$  ermittelt. Für die Änderung der mittleren quadratischen Auslenkung ergibt sich ein Wert von  $5.8 \times 10^{-3} \text{ \AA}^2$ , was einem Temperatursprung

von etwa 19 K entspricht. Bei der hohen Fluenz ergab sich eine Geradensteigung von  $3.35 \times 10^{-3} \text{ \AA}^2$ . Dies entspricht einer Änderung der mittleren quadratischen Auslenkung von  $10.5 \times 10^{-3} \text{ \AA}^2$  bzw. einem Temperatursprung von etwa 33 K.



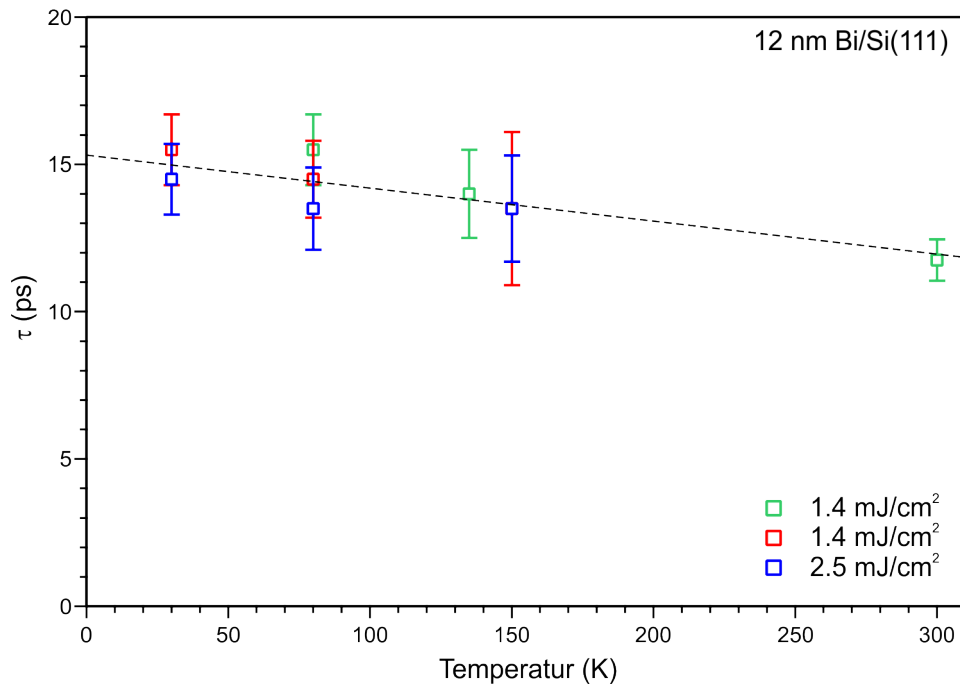
**Abbildung 5.17.:**  $-\ln(I_{min}/I_0)$  ist als Funktion von  $\Delta k^2$  aufgetragen für verschiedene Messreihen bei zwei Fluenzen und drei unterschiedlichen Proben temperaturen. Für beide Fluenzen wurden Regressionsgeraden bestimmt (gestrichelte Linien). Aus den Geradensteigungen lassen sich Temperatursprünge von 19 und 33 K berechnen. Die Messungen erfolgten im Rahmen der Masterarbeit von V. Tinnemann und wurden zur Auswertung zur Verfügung gestellt.

Für die oben vorgestellten Messreihen erfolgte eine Auswertung wie in Abschnitt 5.2.1.2 beschrieben. Die aus dem Intensitätsverlauf bestimmte Zeitkonstante ist in Abbildung 5.18 über dem Intensitätseinbruch  $\Delta I$  aufgetragen. Es ist zu beobachten, dass die Zeitkonstante wie erwartet mit steigendem Intensitätseinbruch abnimmt. Durch den Vergleich der Datenpunkte mit den zuvor bestimmten  $\tau(\Delta I)$ -Kurven und Berechnung der Standardabweichung wurde für jede Messung die Zeitkonstante  $\tau_T$  bestimmt.



**Abbildung 5.18.:** Die für jeden Reflex bestimmten Zeitkonstanten sind für alle Messreihen über dem Intensitätseinbruch  $\Delta I$  aufgetragen. Insgesamt lässt sich wie in Abschnitt 5.2.1.2 beschrieben eine Abnahme der Zeitkonstante mit steigendem Intensitätseinbruch beobachten. Die Messungen erfolgten im Rahmen der Masterarbeit von V. Tinnemann und wurden zur Auswertung zur Verfügung gestellt.

Die so ermittelten Zeitkonstanten sind in Abbildung 5.19 zusammengefasst und in Abhängigkeit von der Proben temperatur aufgetragen. Daten weiterer Messungen bei einer Fluenz von etwa 1.4 mJ/cm<sup>2</sup> in einem Bereich von 80 K bis 300 K, deren Auswertung hier nicht ausführlich behandelt wurde, sind zusätzlich in grün dargestellt. Es ist eine leichte Abnahme der Zeitkonstante von etwa 15 ps bei 30 K auf 12 ps bei 300 K zu beobachten. Da diese Abhängigkeit der Zeitkonstante von der Temperatur nur sehr schwach ist, kann der große Unterschied zwischen den Zeitkonstanten, die an der Oberfläche und im Volumen gemessen wurden, nicht durch eine Temperaturabhängigkeit der Zeitkonstante erklärt werden.



**Abbildung 5.19.:** Die Zeitkonstanten der einzelnen Messreihen sind als Funktion der Temperatur aufgetragen. Es ist eine leichte Abnahme der Zeitkonstante von etwa 15 ps bei 30 K auf 12 ps bei 300 K zu beobachten. Die Messungen erfolgten im Rahmen der Masterarbeit von V. Tinnemann und wurden zur Auswertung zur Verfügung gestellt.

### 5.3. Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

Am Beispiel vom Aufheizen von Bismuthfilmen wurde gezeigt, dass die direkte Bestimmung der Anregungszeitkonstante aus dem Intensitätsverlauf  $I(t)$  durch einen exponentiellen Abfall nur für kleine Intensitätseinbrüche möglich ist. Diese Art der Auswertung wird häufig in der Transmissionsbeugung verwendet [31, 75, 105], da dort die Intensitätseinbrüche meist gering sind und die lineare Näherung von  $I(t)$  aus dem Temperaturverlauf  $T(t)$  gültig ist. Es wurde überprüft, für welche Intensitätseinbrüche diese Art der Auswertung gute Ergebnisse liefert und wann die Zeitkonstante verfälscht wird. Dazu wurde die Abhängigkeit der mittels Gleichung 3.29, die die lineare Näherung zugrunde legt, bestimmten Zeitkonstante vom Intensitätseinbruch  $\Delta I$  bestimmt. Es ist mit zunehmendem Einbruch eine Abnahme der Zeitkonstante zu beobachten. Für kleinere Intensitätseinbrüche

che unter 20 % ist die Näherung eine gute Beschreibung der Daten. Die Abweichung der durch den Fit bestimmten Zeitkonstante von der des Temperaturverlaufs liegt dabei unter 10 %. Bei sehr großen Intensitätseinbrüchen ist die lineare Näherung nicht mehr möglich, da die Zeitkonstante bei größeren Intensitätseinbrüchen stark abnimmt. Bei Intensitätseinbrüchen von 60 % liegt der Fehler bereits bei etwa 25 %. Verschwindet die Intensität fast vollständig, kann der Fehler bei 75 % liegen. Bei der Bestimmung der Anregungszeitkonstante aus dem Intensitätsverlauf muss also auf die Größe des Intensitätseinbruchs geachtet werden. Besonders bei großen Impulsüberträgen und geringen Debye-Temperaturen, wie es bei RHEED-Experimenten häufig der Fall ist, kann es zu sehr großen Intensitätseinbrüchen kommen. Aber auch bei Transmissionsbeugung kann es bei stärkerer Anregung zu recht großen Einbrüchen kommen, wie zum Beispiel in der Veröffentlichung von A. R. Esmail et al. [30, 31]. Dabei ist vor allem bei der Fluenzabhängigkeit oder der Auswertung von Reflexen mit unterschiedlichem Impulsübertrag, die mit Änderung des Intensitätseinbruchs verbunden sind, vorsichtig mit der Deutung einer Änderung der Zeitkonstante umzugehen.

Die ausführliche Analyse der zeitaufgelösten Messungen an der Oberfläche von dünnen Bismuthfilmen auf Silizium zeigt, dass eine lange Zeitkonstante von etwa 12.5 ps beobachtet wird. Im Vergleich zu den Messungen an freistehenden Filmen zur Volumen-anregung ist diese Zeitkonstante um einen Faktor von etwa 4 größer. Durch Beschreibung mit einem biexponentiellem Fit wurde der Intensitätsverlauf auf das Vorhandensein der kurzen Zeitkonstante untersucht. Ein Hinweis auf eine schnelle Zeitkonstante wurde nicht gefunden. Das bedeutet, dass die Änderung der mittleren quadratischen Auslenkung der schnell angeregten Volumenmode an der Oberfläche im Vergleich zum Volumen stark abgeschwächt ist. Für die Änderung der mittleren quadratischen Auslenkung an der Oberfläche ergab sich ein Wert von maximal 43 % des Volumenwertes. Die Änderung der mittleren quadratischen Auslenkung der in 12.5 ps angeregten Mode ist damit um einen Faktor von mindestens 5 größer als die der in etwa 3 ps angeregten Volumenmode an der Oberfläche. Durch Auswertung eines Reflexes mit paralleler Impulsübertragskomponente konnte kein größerer Einfluss der schnell angeregten Mode beobachtet werden und somit gibt es keinen Hinweis auf Anisotropie in der Anregungszeitkonstante an der Oberfläche. Aufgrund der starken Abschwächung der schnellen Mode liefert eine monoexponentielle Auswertung eine gute Beschreibung der Daten.

Es wurde eine schwache Abhängigkeit der Zeitkonstante von der Proben temperatur beobachtet. Mit steigender Proben temperatur nimmt die Zeitkonstante ab. Die gemessenen

Zeitkonstanten liegen dabei im Bereich von etwa 12–15 ps. Der Unterschied zwischen der für die Oberflächenanregung bestimmten Zeitkonstanten und der kurzen Zeitkonstanten von 2–4 ps, die für die Volumenanregung beobachtet wurde, kann nicht dadurch erklärt werden, dass die in Abschnitt 5.2 vorgestellten Messungen bei 90 K durchgeführt wurden während die Messungen zur Oberflächenanregung bei Raumtemperatur stattfanden.

Die lange Zeitkonstante für die Anregung der Oberflächenmoden kann dadurch erklärt werden, dass zunächst Volumenmoden in 2–4 ps angeregt werden. Diese koppeln dann an die Oberflächenmoden. Aus der Phononendispersion geht hervor, dass es bei Bismuth Oberflächenmoden gibt, die wenig Überlapp mit Oberflächenmoden aufweisen. Sowohl die Berechnungen von G. Q. Huang und J. Yang [52] als auch die von M. Alcántra Ortigoza et al. [3] zeigen, dass es eine Oberflächenmode gibt, die unterhalb der Volumenmoden liegt. Die Berechnungen von G. Q. Huang und J. Yang weisen in diesem Bereich sogar mehrere Oberflächenmoden auf. Durch Anregung dieser Moden kann die lange Zeitkonstante zustande kommen, da die Kopplung an diese Moden schwach ist. Auf solche Moden ist das RHEED-Experiment sehr empfindlich, da die mittlere quadratische Auslenkung bei niedriger Energie besonders groß ist. Die schnell angeregten Volumenmoden sind an der Oberfläche so stark abgeschwächt, dass deren Zeitkonstante keinen deutlichen Einfluss auf das Messsignal hat. Hinweise auf eine mögliche Abschwächung von Moden zur Oberfläche hin wurden auch von E. Papalazarou et al. [89] beobachtet. In winkelaufgelösten Photoemissionsspektroskopie-Messungen wurde die kohärente  $A_{1g}$ -Mode für einen Volumenzustand beobachtet. Im Oberflächenzustand konnte die  $A_{1g}$ -Mode jedoch nicht beobachtet werden. E. Papalazarou et al. schließen daraus, dass die  $A_{1g}$ -Mode nicht an diesen Oberflächenzustand koppelt oder dass die  $A_{1g}$ -Mode zur Oberfläche hin stark abgeschwächt wird.



## 6. Messungen an Pb/Si(111)

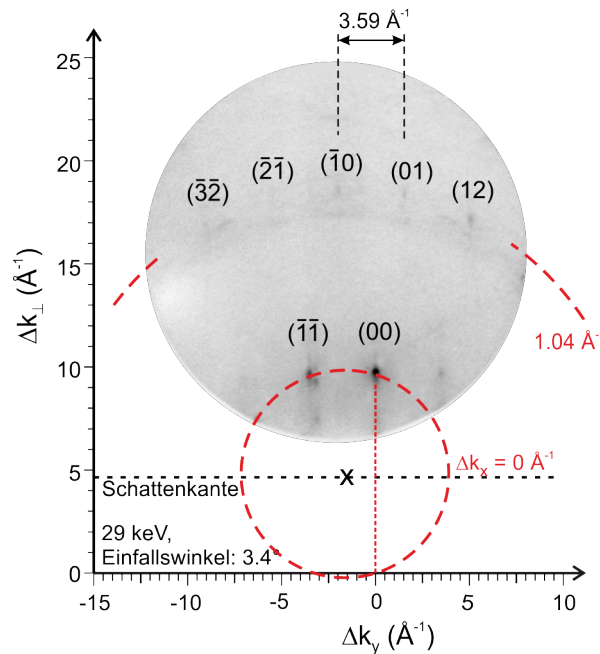
In diesem Kapitel wird die Anregungszeitkonstante von Bleiinseln auf Silizium(111) bestimmt. Im folgenden Abschnitt wird zunächst auf die Beugungsbedingungen und die Impulsüberträge eingegangen. In Abschnitt 6.2 erfolgt eine ausführliche Analyse der zeitaufgelösten Daten unter der Berücksichtigung, dass die lineare Näherung bei der Umrechnung der Temperatur in die Intensität nicht gültig ist. In Abschnitt 6.3 erfolgt eine Diskussion der Ergebnisse.

### 6.1. Beugungsbild und Impulsüberträge

Die hier vorgestellten Messungen wurden bei einer Elektronenenergie von 29 keV durchgeführt. Der Einfallswinkel stimmt mit dem der Bismuth-Messungen überein und beträgt  $3.4^\circ$ . Daraus resultiert aufgrund der höheren Elektronenenergie und der damit verbundenen Radiusänderung der Ewaldkugel ein senkrechter Impulsübertrag von etwa  $10.3 \text{ \AA}^{-1}$ . Die reziproken Gitterabstände betragen in  $x$ -Richtung  $1.04 \text{ \AA}^{-1}$  und in  $y$ -Richtung  $3.59 \text{ \AA}^{-1}$ . Dadurch, dass die Probe ist azimuthal um einen Winkel  $\varphi \approx 1^\circ$  gedreht ist, ist die (00)-Stange nicht die Symmetrieachse des Beugungsbildes (siehe Anhang A.1). Die Probe wurde während der Messung mit flüssigem Helium gekühlt und die Basistemperatur betrug etwa 25 K. Das zugehörige Beugungsbild ist in Abbildung 6.2 gezeigt.

Auf dem 0. Lauekreis sind zwei Reflexe deutlich zu erkennen: Der (00)-Reflex und der  $(\bar{1}\bar{1})$ -Reflex. Der  $(\bar{1}\bar{1})$ -Reflex ist umgeben von weiteren schwachen Reflexen, die von der  $(7 \times 7)$ -Rekonstruktion des Substrates verursacht werden. Im Gegensatz zu den beiden Blei-Reflexen zeigen diese keinen Intensitätseinbruch. Dies ist darauf zurückzuführen, dass das Substrat mit dem 800 nm Pumpimpuls kaum angeregt werden kann und zusätzlich die Oberflächen-Debye-Temperatur von Silizium sehr hoch ist. Weitere Blei-Reflexe höherer Ordnung sind nur schwach zu erkennen. Durch die sehr geringe Intensität der

Reflexe ist eine Auswertung kaum möglich. Daher werden im Folgenden nur die beiden Reflexe des ersten Lauekreises ausgewertet und der intensivste Reflex der 1. Laueordnung ausgewertet.



**Abbildung 6.1.:** Beugungsbild der Bleiinseln auf Silizium(111) bei einer Elektronenenergie von 29 keV und einem Einfallswinkel von  $3.4^\circ$ . Die Proben­temperatur lag bei 25 K. Der Impulsübertrag senkrecht zur Oberfläche ist auf der linken Achse aufgetragen. Auf der unteren Achse ist der Impulsübertrag  $\Delta k_y$  parallel zur Oberfläche und senkrecht zum Elektronenstrahl aufgetragen. Die zweite parallele Komponente  $\Delta k_x$  ändert sich mit der Laueordnung (gestrichelte Kreise).

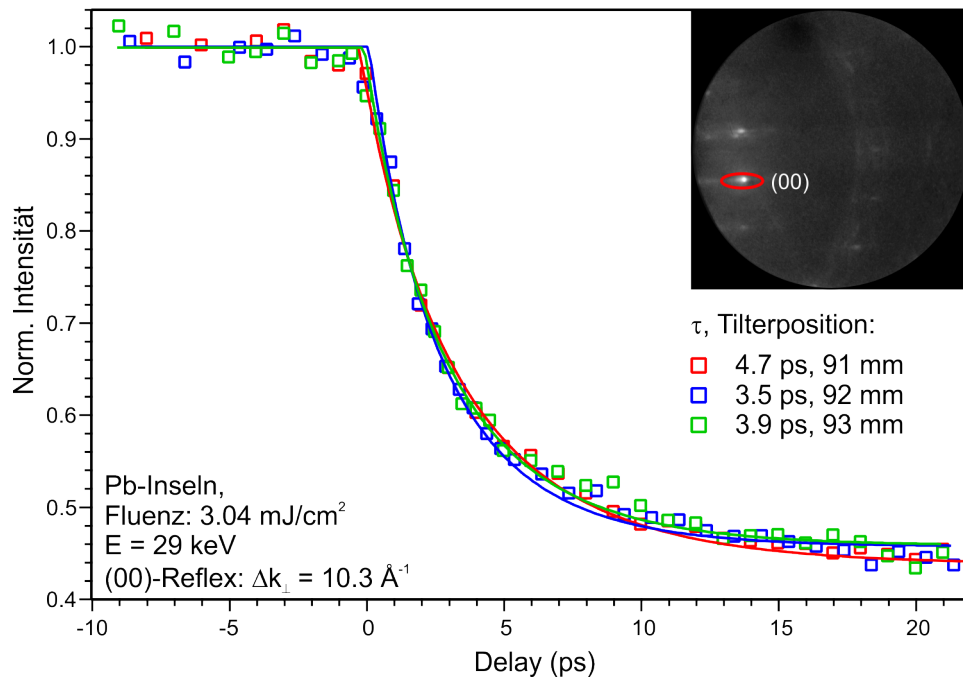
## 6.2. Zeitaufgelöste Messungen

Es wurden zeitaufgelöste Messungen an Bleiinseln durchgeführt. Im Vergleich zu den Bismuthfilmen weisen diese eine deutlich kürzere Anregungszeitkonstante auf. Daher wurden sie, wie in Abschnitt 3.7.6 beschrieben, genutzt, um den Schrägstellungsaufbau am zeitaufgelösten RHEED zu optimieren. In diesem Abschnitt geht es um die Bestimmung der Anregungszeitkonstante. Da auch Blei eine niedrige Oberflächen-Debye-Temperatur hat, sind auch hier die Intensitätseinbrüche so groß, dass sich die Anregungszeitkonstante

nicht direkt aus der linearen Näherung aus Gleichung 5.4 bestimmen lässt. Da aufgrund der schwachen Intensität der höheren Beugungsordnungen nur drei Reflexe auszuwerten sind, sind die in Abschnitt 5.2.1 vorgestellten Auswertemethoden nicht anwendbar. Daher wird zur Beschreibung der Daten eine Funktion wie in Gleichung 5.10 mit nur einer Zeitkonstanten angewendet:

$$I_{norm}(t) = e^{-\Theta(t) \cdot c \cdot (1 - e^{-\frac{t}{\tau}})} . \quad (6.1)$$

In Abbildung 6.2 ist die normierte Intensität des (00)-Reflexes für drei Messreihen als Funktion von der Verzögerungszeit aufgetragen. Bei den Messungen lag die Proben temperatur bei 25 K und die Anregungsfluenz betrug 3.04 mJ/cm<sup>2</sup>. Die einzelnen Messreihen unterscheiden sich dadurch, dass der Abstand zwischen Schrägstellungsgitter und Probe

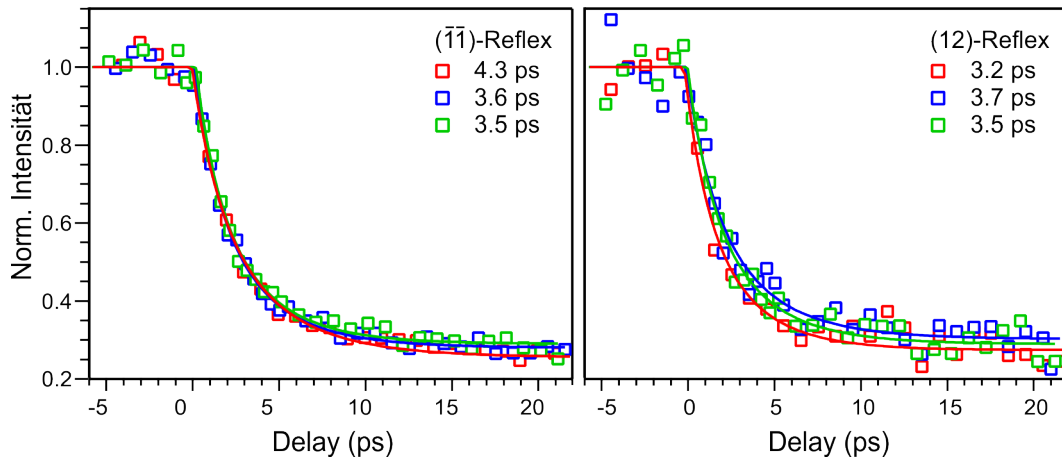


**Abbildung 6.2.:** Normierte Intensität des (00)-Reflexes als Funktion der Verzögerungszeit. Es wurden drei Messreihen bei einer Fluenz von 3.04 mJ/cm<sup>2</sup> mit unterschiedlichen Abständen zwischen Schrägstellungsgitter und Probe ausgewertet. Die Position des Schrägstellungsaufbaus war bei: 91 mm (rot), 92 mm (blau) und 93 mm (grün). Die Anregungszeitkonstante wurde mit der Funktion aus Gleichung 6.1 bestimmt (durchgezogene Linien).

gitter und Probe im Bereich der besten Zeitauflösung um insgesamt 2 mm verändert wurde. Der Verlauf der normierten Intensität als Funktion der Verzögerungszeit aller drei Messreihen stimmt sehr gut überein. Die mit der Funktion aus Gleichung 6.1 ermittelten Zeitkonstanten liegen im Bereich von 3.2 ps bis 4.4 ps. Dies zeigt, dass die Zeitkonstante, dadurch, dass der exponentielle Verlauf nun im Debye-Waller-Exponenten steht, empfindlich vom Intensitätsverlauf abhängt. Trotz guter Übereinstimmung der Kurven unterscheiden sich die Zeitkonstanten um insgesamt 1.2 ps. Es ergibt sich im Mittel eine Zeitkonstante von  $(3.8 \pm 0.6)$  ps für senkrechte Phononenmoden an der Oberfläche von Bleiinseln. Die Faltung mit der Zeitauflösung wurde bei der Beschreibung der Daten mit Gleichung 6.1 nicht berücksichtigt. In Anhang A.3.2 wird der Einfluss der Zeitauflösung bei 29 keV auf die gemessene Zeitkonstante behandelt. Für die hier beobachtete Zeitkonstante ist der dadurch entstandene Fehler mit weniger als 100 fs vernachlässigbar klein.

Da der (00)-Reflex ausschließlich auf Schwingungsmoden mit senkrechter Komponente empfindlich ist, wurden zwei weitere Reflexe ausgewertet, um zu überprüfen, ob eine Anisotropie der Zeitkonstante in unterschiedlichen Richtungen vorliegt. Der  $(\bar{1}\bar{1})$ -Reflex weist eine zusätzliche Parallelkomponente des Impulsübertrages auf, wodurch die Empfindlichkeit auf parallele Moden erhöht wird. In Abbildung 6.3 sind links die Intensitätsverläufe als Funktion der Verzögerungszeit aufgetragen. Die bestimmten Zeitkonstanten liegen im Bereich von 3.5 bis 4.3 ps und als mittlere Zeitkonstante erhält man  $(3.8 \pm 0.4)$  ps. Die zugehörigen Intensitätsverläufe des (12)-Reflexes sind rechts in Abbildung 6.3 zusammengefasst. Aufgrund seiner schwachen Intensität erfolgte bei diesem Reflex die Auswertung nicht über das Linienprofil durch den Reflex sondern über die Mittelung der Intensität im Bereich des Maximums und Abzug der Hintergrundintensität, wie in [79] beschrieben. Ein Einfluss auf die Zeitkonstante konnte bei dieser Auswertemethode in [79] nicht beobachtet werden. Der normierte Intensitätseinbruch fällt jedoch kleiner aus als der durch ein Linienprofil bestimmte. Die für den (12)-Reflex bestimmten Zeitkonstanten stimmen im Rahmen des Fehlers mit den für die anderen Reflexen bestimmten Zeitkonstanten überein.

Insgesamt ist kein Einfluss des zusätzlichen parallelen Impulsübertrages auf die Zeitkonstante zu beobachten. Daraus lässt sich schließen, dass die Anregungszeitkonstante nicht richtungsabhängig ist.



**Abbildung 6.3.:** Normierte Intensität des  $(\bar{1}\bar{1})$ -Reflexes (links) und des  $(12)$ -Reflexes (rechts) als Funktion der Verzögerungszeit.

## 6.3. Diskussion der Ergebnisse

Im Vergleich zu Bismuth ist die Elektron-Phonon-Kopplung bei Blei stärker. Daher ist zumindest für die Volumen Anregung eine kürzere Zeitkonstante zu erwarten. Auch an der Oberfläche ist die gemessene Zeitkonstante mit 3.8 ps deutlich kürzer als für die Anregung der Bismuth-Oberfläche. Beim Vergleich der phononischen Dispersionsrelation von Blei [17, 102] und Bismuth [52] fällt auf, dass bei Blei die Oberflächenmoden einen großen Überlapp mit den Volumenmoden aufweisen, während bei Bismuth die Oberflächenmoden kaum mit den Volumenmoden überlappen. Daher ist bei Blei eine stärkere Kopplung der Volumenmoden an die Oberflächenmoden zu erwarten und somit auch eine schnellere Anregungszeitkonstante. Ob die Oberflächenanregung bei Blei im Vergleich zur Volumen Anregung verzögert ist, kann aufgrund fehlender Vergleichswerte für die Volumen Anregung nicht festgestellt werden.



## 7. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die phononische Anregung von Oberflächen mit zeitaufgelöster Elektronenbeugung in Reflexionsgeometrie untersucht. Da diese auf einer Zeitskala von wenigen ps geschieht, musste die experimentelle Zeitauflösung des zeitaufgelösten RHEED-Experimentes verbessert werden. In Zusammenarbeit mit Carla Streubühr wurde dazu ein optischer Aufbau zum Schrägstellen der anregenden Laserpulsfront aufgebaut. Mit einem Diagnostikaufbau erfolgte eine erste Charakterisierung der schräggestellten Pulsfront. Es konnte gezeigt werden, dass mit dem optischen Aufbau ein Schrägstellungswinkel von etwa  $71^\circ$  erreicht wurde.

Im RHEED-Experiment wurde der Aufbau anschließend durch zeitaufgelöste Messungen an Bleiinseln auf Silizium(111) optimiert, siehe Abschnitt 3.7.6. Die aus dem transienten Intensitätsverlaufs des (00)-Reflexes bestimmte Zeitkonstante diente dabei als Maß für die Zeitauflösung. Der Abstand zwischen Schrägstellungsaufbau und Probe wurde variiert. Das Minimum der bestimmten Zeitkonstanten lag bei etwa 3 ps und war über einen Bereich von 3 mm konstant. Diese Zeitkonstante ist nicht durch die Zeitauflösung gegeben sondern wird durch die zu langsame Anregung der Bleiinseln bestimmt. Mit der durch den Schrägstellungsaufbau verbesserten Zeitauflösung wurde die Anregung von Bismuthfilmen und Bleiinseln auf Silizium(111) untersucht.

Zunächst wurde die Anregung eines etwa 8 nm dicken Bismuthfilms ausführlich untersucht. Es wurden zeitaufgelöste Messungen durchgeführt und der transiente Intensitätsverlauf verschiedener Beugungsreflexe ausgewertet. Aufgrund des Debye-Waller Effektes nimmt die Intensität mit steigender Schwingungsamplitude der Atome ab. So kann unter der Annahme einer isotropen Schwingung die Intensität direkt in eine Amplitude oder eine Temperatur umgerechnet werden. Bei der Anregung befindet sich die Probe nicht im thermodynamischen Gleichgewicht und das Phononensystem ist nicht thermalisiert. Da-

her wurde der Intensitätsverlauf hier nicht in einen Temperaturverlauf umgerechnet, wie es in früheren Arbeiten beim deutlich langsameren Abkühlen der Probe erfolgte [41, 58]. Die Anregungszeitkonstante wurde direkt aus dem Intensitätsverlauf bestimmt, wie es in der Auswertung bei Transmissionsbeugungsexperimenten üblich ist [31, 75, 105]. Für den (00)-Reflex wurde eine Zeitkonstante von 11.5 ps bestimmt. Diese weicht deutlich vom Wert für die Volumenanregung von 2 – 4 ps [98, 105] ab. Da der (00)-Reflex ausschließlich auf Schwingungen mit einer Komponente senkrecht zur Oberfläche empfindlich ist, während in TED-Experimenten vor allem Schwingungen parallel zur Oberfläche beobachtet werden, kann nicht ausgeschlossen werden, dass auch an der Oberfläche Moden parallel zur Oberfläche mit der Volumen-Anregungszeitkonstante angeregt werden. Dies kann durch die Auswertung weiterer Reflexe geprüft werden. Für die Intensitätsverläufe unterschiedlicher Reflexe wurden Zeitkonstanten im Bereich von 5 – 12 ps beobachtet, siehe Abschnitt 5.2.1. Mit steigendem Impulsübertrag und somit größer werdendem Intensitätseinbruch nimmt die beobachtete Zeitkonstante ab. Dieses Verhalten konnte jedoch nicht dadurch erklärt werden, dass Moden parallel zur Oberfläche mit einer kurzen Zeitkonstante angeregt werden.

In die Auswertemethode, die bei TED-Experimenten verwendet wird, geht eine Näherung bei der Umrechnung zwischen Intensität und Temperatur bzw. mittlerer quadratische Auslenkung ein. Diese ist nur für kleine Intensitätseinbrüche gültig. Es wurde daraufhin unter Annahme einer isotropen Anregung überprüft, für welche Intensitätseinbrüche die lineare Näherung gültig ist und wie sie sich bei großen Einbrüchen auf die Zeitkonstante auswirkt. Die Ergebnisse stimmen mit der Beobachtung, die im Experiment gemacht wurden überein. Mit zunehmendem Intensitätseinbruch nimmt die aus dem Intensitätsverlauf bestimmte Zeitkonstante ab. Für Intensitätseinbrüche  $\Delta I \leq 20\%$  ist der Fehler der bestimmten Zeitkonstante noch unter 10 %. Sind die Intensitätseinbrüche deutlich größer, wird der Fehler der Zeitkonstante sehr groß. Bei Einbrüchen von 60 % liegt der Fehler der Zeitkonstanten schon bei etwa 25 % und wenn die Reflexintensität fast komplett verschwindet ist die aus dem Intensitätsverlauf bestimmte Zeitkonstante nur noch 1/4 von  $\tau_T$ . Bis auf wenige Ausnahmen [30, 31] werden in TED-Experimenten aufgrund der hohen Volumen-Debye-Temperatur und kleinen Impulsüberträgen Intensitätseinbrüche unter 20 % beobachtet. In dem Bereich liefert die Näherung eine gute Beschreibung der Daten und die Auswirkung auf die ermittelte Zeitkonstante ist gering. Bei zeitaufgelösten RHEED-Experimenten kommt es durch die geringere Oberflächen-Debye-Temperatur und größere Impulsüberträge häufig zu sehr großen Intensitätseinbrüchen. In dem Fall ist



---

die lineare Näherung nicht gültig und die bei TED-Experimenten übliche Auswertemethode darf nicht angewandt werden. Dies gilt nicht nur für die Auswertung zeitaufgelöster RHEED-Experimente. Unabhängig von der Beugungsmethode muss darauf geachtet werden, dass der Intensitätseinbruch nicht größer als 20 % ist, wenn die Zeitkonstante auf diese Weise bestimmt wird.

Die Anregungszeitkonstante des Bismuthfilms wurde aufgrund des großen Intensitätseinbruchs mit zwei unterschiedlichen Methoden bestimmt. Zum einen wurde die Abhängigkeit der Zeitkonstante vom Intensitätseinbruch ausgenutzt und zum anderen wurde eine zeitabhängige Debye-Waller-Auftragung gemacht. Beide Methoden lieferten gut übereinstimmende Werte von  $(12.7 \pm 1.2)$  ps und  $(13.0 \pm 2.4)$  ps.

Durch Änderung der Anregungsfluenz konnte ausgeschlossen werden, dass der große Unterschied der Anregungszeitkonstante von Volumen und Oberfläche durch die in den verschiedenen Experimenten verwendete Fluenz bedingt ist, siehe Abschnitt 5.2.2. Bei der Änderung der Anregungsfluenz in einem Bereich von  $0.63 \text{ mJ/cm}^2$  bis  $3.03 \text{ mJ/cm}^2$  wurde keine Abhängigkeit der Zeitkonstante beobachtet. Über alle Messreihen gemittelt ergab sich ein Wert von  $(12.5 \pm 2.5)$  ps.

Die Probertemperatur unterschied sich in den Experimenten, die verglichen wurden: Die TED-Experimente wurden bei Raumtemperatur durchgeführt, während die in Abschnitt 5.2.1 vorgestellten RHEED-Messungen bei 90 K durchgeführt wurden. Auch durch eine Temperaturabhängigkeit der Zeitkonstante könnte den beobachteten Unterschied zwischen Volumen- und Oberflächen-Anregungszeitkonstante verursachen. Es wurde jedoch nur eine sehr schwache Abhängigkeit beobachtet. Bei einer Temperatur von 300 K wurde eine Zeitkonstante von  $(11.7 \pm 0.7)$  ps gemessen.

Es wurde unabhängig von Probertemperatur und Anregungsfluenz beobachtet, dass an der Oberfläche eine lange Zeitkonstante dominiert, die um einen Faktor von etwa 4 länger ist als die Volumen-Zeitkonstante. Das bedeutet, dass die schnell angeregten Volumenmoden an der Oberfläche sehr stark abgeschwächt oder gar nicht vorhanden sind. Um zu überprüfen, wie stark die Volumenmoden abgeschwächt sind, erfolgte eine Auswertung mit biexponentiellem Ansatz. Durch den Vergleich der Oberflächen- und Volumen-Debye-Temperatur ergibt sich, dass die Änderung der mittleren quadratischen Auslenkung im Volumen im Vergleich zur Oberfläche um den Faktor 0.46 geringer ist. Die Auswertung ergab, dass die schnell angeregte Mode an der Oberfläche im Vergleich zur langsam angeregten Oberflächenmode mindestens um einen Faktor von 0.2 abgeschwächt ist. Das bedeutet, dass die für das Volumen beobachteten Moden, die innerhalb von 2 – 4 ps

angeregt werden, an der Oberfläche sehr stark abgeschwächt oder nicht vorhanden sind. Die Anregung der Oberfläche ist deutlich langsamer und erfolgt mit einer Zeitkonstante von etwa 12.5 ps. Da das Elektronensystem seine Energie nach der Anregung mit einer Zeitkonstanten von etwa 4 ps auf das Kristallgitter überträgt [108], kann die Anregung der Oberfläche nicht durch Elektron-Phonon-Kopplung erklärt werden. Es wird zuerst das Volumen angeregt und durch Phonon-Phonon-Kopplung erfolgt die Anregung der Oberfläche. Ein Grund für den großen Unterschied der Zeitkonstanten kann sein, dass es Oberflächenmoden gibt, die nur einen sehr geringen Überlapp mit der phononischen Zustandsdichte des Volumens haben [52].

Im Rahmen der Masterarbeit von V. Tinnemann zur Manipulation des nanoskaligen Wärmetransports [109] wurden weitere Messungen an dünnen Bismuthfilmen auf Silizium(001) und (111) durchgeführt. Bei der Untersuchung der Anregungszeitkonstanten eines 4.5 nm dicken Films auf Silizium(001) wurde festgestellt, dass dieser ein anderes Verhalten zeigt, als der in dieser Arbeit untersuchte, deutlich dickere Film auf Silizium(111). Im Falle des 4.5 nm dicken Films auf Silizium(001) lässt sich die Anregung nicht gut durch eine Zeitkonstante beschreiben. Eine biexponentielle Funktion mit einer kurzen Zeitkonstante unter 10 ps und einer temperaturabhängigen Zeitkonstante von 10 ps bei hohen Temperaturen bis zu etwa 70 ps bei 30 K liefert eine gute Beschreibung der Daten. Der Unterschied zu den hier vorgestellten Daten zeigt, dass sich durch die Beschaffenheiten des Films nicht nur der Wärmetransport zum darunterliegenden Substrat manipulieren lässt, sondern auch die phononische Anregung der Oberfläche.

Als weiteres Materialsystem wurden Bleiinseln auf Silizium(111) untersucht, die schon zur Optimierung des Schrägstellungsaufbaus genutzt wurden. Unter Berücksichtigung, dass die Intensitätseinbrüche groß sind und die lineare Näherung nicht gültig ist, wurde die Anregungszeitkonstante bestimmt. Es ergab sich ein Wert von 3.8 ps. Die Auswertung verschiedener Reflexe mit unterschiedlichen Impulsüberträgen lieferte keine Unterschiede in der Zeitkonstante. Auch bei Blei gibt es keinen Hinweis auf unterschiedlich schnell angeregte Schwingungsmoden an der Oberfläche. Da Vergleichsmessungen zur Volumenangeregung fehlen, kann nicht festgestellt werden, ob die Oberfläche der Bleiinseln im Vergleich zum Volumen wie die Bismuth-Oberfläche verzögert auf die Anregung reagieren. Wenn auch bei Blei die Oberfläche vor allem durch Phonon-Phonon-Kopplung angeregt wird, ist im Vergleich zu Bismuth eine kürzere Zeitkonstanten zu erwarten.

---

Zum einen ist die Elektron-Phonon-Kopplung bei Blei stärker und zum anderen ist der Überlapp der phononischen Zustandsdichte von Oberfläche und Volumen größer.

Die Implementierung des optischen Aufbaus zur Schrägstellung der Laserpulsfronten in den experimentellen Aufbau war ein erster Schritt in Richtung Sub-ps-Zeitauflösung. In der Zwischenzeit wurde eine neue Elektronenkanone entwickelt, mit der die Zeitauflösung weiter verbessert werden konnte. Damit ist es möglich, auch die Anregung von Materialsystemen zu untersuchen, deren Anregungszeitkonstante deutlich unter der von Bismuth liegt. Interessant ist beispielsweise die Untersuchung der Anregung des Phasenübergangs von Indium auf Silizium(111) von der Tieftemperatur- $(8 \times 10^{-2})$ - zu der Hochtemperatur- $(4 \times 10^{-1})$ -Phase. Die Rückbildung der Tieftemperaturphase wurde bereits ausführlich untersucht [80, 79]. Über die Anregungszeitkonstante konnte damals aufgrund der schlechteren Zeitauflösung keine Aussagen getroffen werden.

Zum Vergleich von Volumen- und Oberflächenanregung sind Materialsysteme interessant, die sich sowohl als Inseln, die für Durchstrahlung geeignet sind, als auch als geschlossener Film präparieren lassen. So wäre ein Vergleich von Volumen und Oberfläche unter identischen experimentellen Bedingungen möglich.



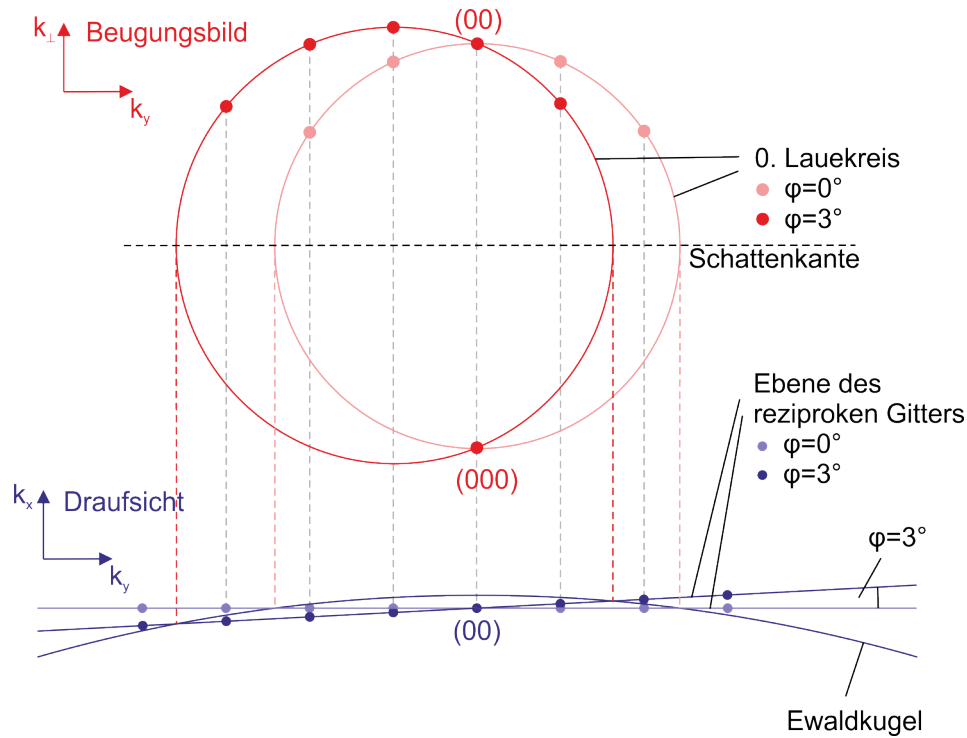
# A. Anhang

## A.1. Azimutale Drehung der Probe

Bei den in dieser Arbeit vorgestellten Messungen war die Probe azimutal um einen Winkel  $\varphi \approx 1^\circ$  verdreht. Diese Drehung bewirkt, dass sich die Symmetrie des Beugungsbildes ändert. Dies ist schematisch in Abbildung A.1 dargestellt. Um den Effekt deutlicher zu machen wurde hier eine Drehung der Probe um  $\varphi = 3^\circ$  angenommen. Im unteren Teil der Abbildung ist in blau ein Ausschnitt aus der Ewaldkonstruktion für RHEED in der Draufsicht (vgl. Abbildung 2.10) für  $\varphi = 0^\circ$  und  $\varphi = 3^\circ$  dargestellt. Es wird hier eine einzelne reziproke Gitterebene betrachtet, die den 0. Lauekreis bildet. Die eingezeichneten Punkte sind die Gitterstangen, die senkrecht zur Zeichenebene stehen. Blass ist der Fall dargestellt, dass diese Gitterebene senkrecht zum einfallenden Elektronenstrahl steht ( $\varphi = 0^\circ$ ). In dunkelblau ist der Fall eingezeichnet, dass die Probe und damit auch das reziproke Gitter um einen Winkel  $\varphi = 3^\circ$  verdreht ist. Es ist zu erkennen, dass bei der Drehung auf der rechten Seite eine Gitterstange aus der Ewaldkugel herausbewegt, während auf der linken Seite eine zusätzliche Gitterstange in der Ewaldkugel erscheint. Die Auswirkung der Probendrehung auf das Beugungsbild ist im oberen Teil der Abbildung schematisch in rot dargestellt. Für den Fall  $\varphi = 0^\circ$  (blasses rot) und den Fall  $\varphi = 3^\circ$  (rot) wurde der 0. Lauekreis konstruiert. Für  $\varphi = 0^\circ$  ist das Beugungsbild symmetrisch und kann an der (00)-Stange gespiegelt werden. Ist die Probe um  $3^\circ$  gedreht, lässt sich das Beugungsbild nicht mehr an der (00)-Stange spiegeln. Diese ist auf dem Lauekreis nach rechts verschoben. Rechts vom (00)-Reflex befindet sich nach der Drehung statt zwei Reflexen nur noch ein Reflex, da auf der rechten Seite ein Schnittpunkt mit der Ewaldkugel verschwindet, wie im unteren Teil der Abbildung zu erkennen ist. Auf der linken Seite befindet sich eine zusätzliche Gitterstange innerhalb der Ewaldkugel, weshalb im Beugungsbild auf der linken Seite ein zusätzlicher Reflex zu beobachten ist.

Die hier gezeigte Drehung um  $3^\circ$  bewirkt, dass das Beugungsbild symmetrisch zu der Nachbarstange der (00)-Stange ist. Bei der Drehung von etwa  $1^\circ$ , die bei den hier vorge-

stellten Messungen vorlag, liegen der (00)-Reflex und der benachbarte ( $\bar{1}\bar{1}$ )-Reflex etwa bei gleichem senkrechten Impulsübertrag  $\Delta k_{\perp}$ . Die Symmetrieachse befindet sich in dem Fall zwischen (00)-Stange und der benachbarten ( $\bar{1}\bar{1}$ )-Stange.



**Abbildung A.1.:** Auswirkung der Probendrehung auf das Beugungsbild. Im unteren Teil der Abbildung ist in blau ein Ausschnitt aus der Ewaldkonstruktion für RHEED in Draufsicht dargestellt. Eine Ebene des reziproken Gitters ist für den Fall  $\varphi = 0^\circ$  (blasses blau) und  $\varphi = 3^\circ$  (blau) eingezeichnet. Die Punkte sind Gitterstangen, die senkrecht zur Zeichenebene stehen. Im oberen Teil der Abbildung sind die zugehörigen Beugungsbilder für  $\varphi = 0^\circ$  (blasses rot) und  $\varphi = 3^\circ$  (rot) schematisch dargestellt.

## A.2. Bestimmung der Anregungsfluenz

Zur Bestimmung der eingestrahlten Fluenz wurde das Strahlprofil des Pumpstrahls vor der Einkopplung in den Schrägstellungsaufbau mittels Beam-Profilier aufgenommen. Das horizontale und vertikale Linienprofil wurde ausgewertet. Als horizontale  $1/e$ -Breite ergab sich ein Wert von 4.2 mm und die vertikale  $1/e$ -Breite liegt bei 2.4 mm. Daraus ergibt

sich eine elliptische Fläche von

$$A = \frac{2.4 \text{ mm} \cdot 4.2 \text{ mm}}{4} \cdot \pi = 7.9 \text{ mm}^2. \quad (\text{A.1})$$

Die Fluenz ist dann gegeben durch

$$F = \frac{P_{Pump}}{f \cdot A}, \quad (\text{A.2})$$

wobei  $f$  die Repetitionsrate des Lasers und  $P_{Pump}$  die Leistung des Pumpstrahls ist. Einsetzen liefert:

$$F = \frac{P_{Pump}}{5000 \text{ Hz} \cdot 0.079 \text{ cm}^2}. \quad (\text{A.3})$$

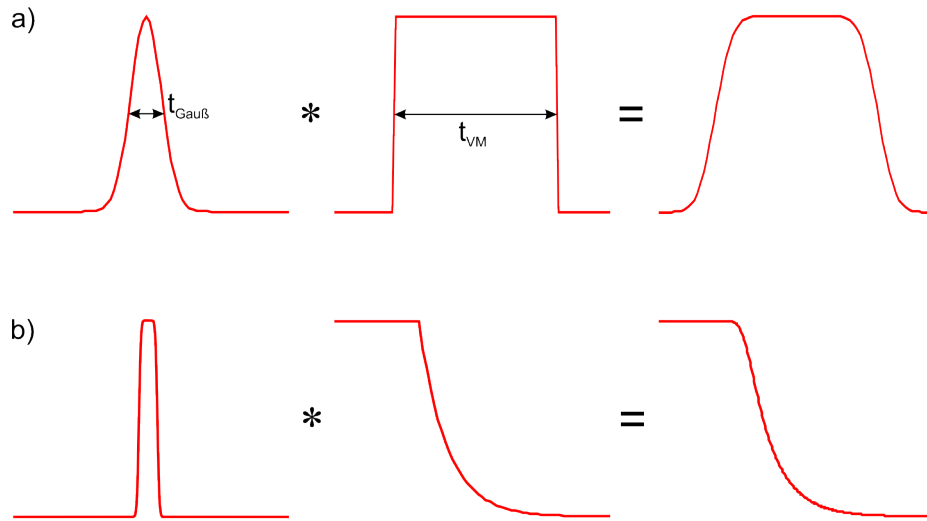
Die Pumpleistung  $P_{Pump}$  wurde mit einem Powermeter bestimmt, indem die in den Schrägstellungsaufbau eingekoppelte Leistung gemessen und anschließend der Verlust in die 0. Beugungsordnung abgezogen wurde.

## A.3. Faltung mit der Zeitauflösung

Unter Berücksichtigung der Effekte, die die Zeitauflösung begrenzen, muss der Intensitätsverlauf als Faltung des exponentiellen Intensitätsabfalls mit einer durch die Zeitauflösung gegebenen Funktion beschrieben werden. Die Zeitauflösung des Experiments setzt sich aus Anregungs- und Abfragepulsdauer und dem durch velocity mismatch gegebenen Beitrag zusammen. Anregung und Abfrage können als Gaußprofil einer Breite  $t_{Gauß}$  zusammengefasst werden. Der Beitrag durch velocity mismatch lässt sich als Rechteckfunktion mit einer Breite  $t_{VM}$  beschreiben. Diese beiden Funktionen werden gefaltet, wie in Abbildung A.2 a) dargestellt. Diese Funktion wird anschließend mit dem Intensitätsverlauf, der durch

$$I(t) = I_0 \cdot e^{-\Theta(t) \cdot c \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right)} \quad (\text{A.4})$$

gegeben ist, gefaltet. Dies ist in Abbildung A.2 b) schematisch dargestellt.



**Abbildung A.2.:** a) Das Gaußprofil mit einer Halbwertsbreite  $t_{\text{Gauß}}$ , das die Zeitauflösung durch Anregungs- und Abfragepuls beschreibt, wird mit einer Rechteckfunktion der Breite  $t_{\text{VM}}$  gefaltet, die den Einfluss des velocity mismatches beschreibt. Die daraus resultierende Funktion wird in b) mit dem Intensitätsverlauf aus Gleichung A.4 gefaltet.

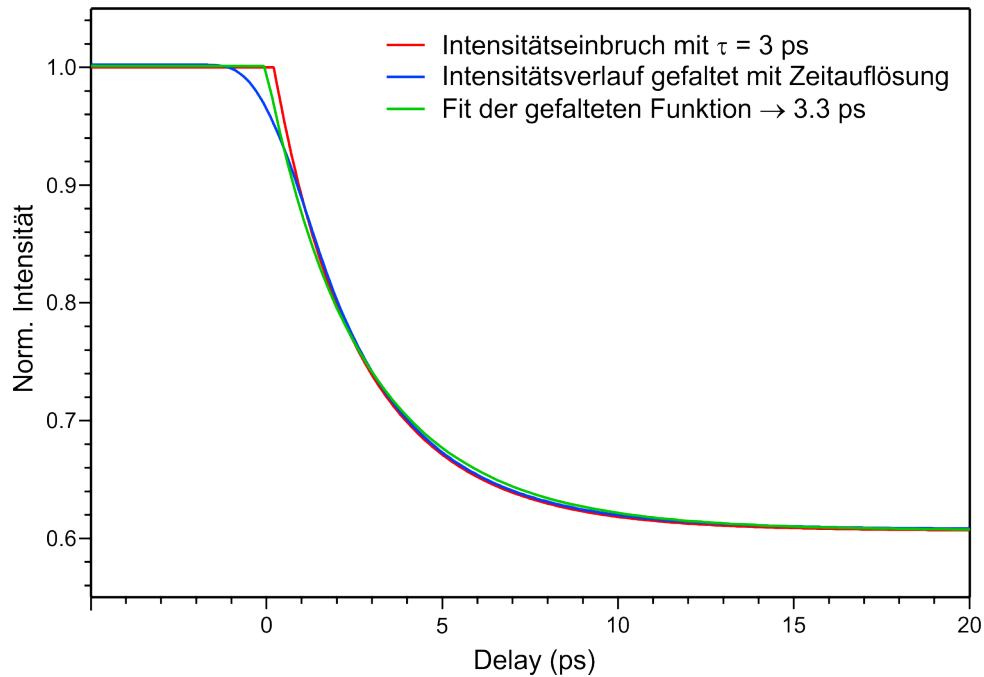
Der Einfluss der Zeitauflösung auf die gemessene Zeitkonstante hängt bei Elektronenenergien, die deutlich unter 30 keV liegen, besonders von der Breite der Rechteckfunktion und ihrem Verhältnis zur Zeitkonstante des Intensitätseinbruchs ab. Im Folgenden wird für die in Abschnitt 5.2 und 6.2 durchgeführten Messungen der Einfluss der Zeitauflösung auf die Zeitkonstante untersucht.

### A.3.1. Messungen an Bismuth bei 26 keV

Die zeitaufgelösten Messungen an Bismuth wurden bei einer Elektronenenergie von 26 keV durchgeführt. Daraus resultiert für das velocity mismatch von 0.75 ps pro mm Probenbreite. Die verwendete Probe hatte eine Breite von 3 mm. Somit ergibt sich für die Breite der Rechteckfunktion ein Wert von  $t_{\text{VM}} = 2.25$  ps. Die Dauer des Elektronenpulses wird mit etwa 700 fs abgeschätzt und die Dauer des Anregungspulses liegt bei etwa 200 fs an den Probenrändern. Als Breite des Gaußprofils wird daher maximal eine ps angenommen.



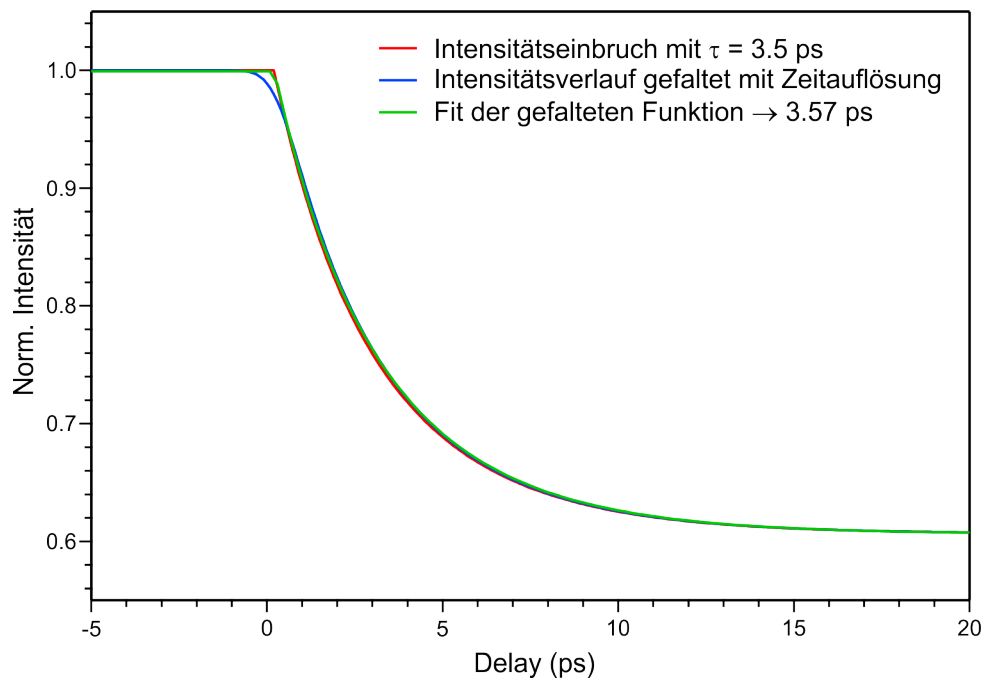
Die Messungen zeigen eine dominierende Zeitkonstante von 12.5 ps, die deutlich größer ist als die Zeitauflösung. Daher ist der Einfluss der Zeitauflösung vernachlässigbar gering. In Abschnitt 5.2.3 wird der Einfluss der schnell angeregten Volumenmoden an der Oberfläche untersucht. Diese weisen eine Anregungszeitkonstante von 2 – 4 ps auf [98, 105]. Diese Zeitkonstante ist im Bereich der experimentellen Zeitauflösung. Um zu überprüfen, welchen Einfluss die Zeitauflösung auf diese kurzen Zeitkonstanten hat, wird mit Gleichung A.4 ein Intensitätsverlauf mit einer Zeitkonstante von 3 ps erzeugt. Dieser wird gefaltet mit der Faltung aus Gaußprofil und Rechteck mit den Breiten 1 ps und 2.25 ps. Der daraus resultierende Intensitätsverlauf wird wiederum angefitet und lässt sich sehr gut mit einer Zeitkonstante von 3.3 ps beschreiben. In Abbildung A.3 sind der Intensitätsverlauf (rot) und dessen Faltung (blau) und deren Fit (grün) zusammengefasst.



**Abbildung A.3.:** Der mit Gleichung A.4 ermittelte Intensitätsverlauf mit einer Zeitkonstante von 3 ps ist als Funktion der Verzögerungszeit aufgetragen (rot). Dieser Intensitätsverlauf wurde mit der Faltung aus Gaußprofil mit  $t_{Gau\beta} = 1$  ps und Rechteck mit  $t_{VM} = 2.25$  ps gefaltet (blau). Aus dem Fit des gefalteten Verlaufs (grün) ergibt sich eine Zeitkonstante von 3.3 ps.

### A.3.2. Messungen an Blei bei 29 keV

Die Messungen an Blei erfolgten bei einer Elektronenenergie von 29 keV. Der velocity mismatch liegt für diese Energie bei etwa 0.2 ps pro mm Probenbreite. Mit der Probenbreite von 3 mm ergibt sich  $t_{VM} = 0.6$  ps als Breite der Rechtecksfunktion. Für das Gaußprofil wird wieder eine Breite von 1 ps angenommen. Es wird eine Anregungszeitkonstante von 3.5 ps angenommen. In Abbildung A.4 sind der mit Gleichung A.4 erstellte Intensitätsverlauf mit  $\tau = 3.5$  ps (rot), die Faltung des Intensitätsverlaufs mit der Zeitauflösung (blau) und der Fit des gefalteten Verlaufs (grün) als Funktion der Verzögerungszeit aufgetragen. Die Unterschiede sind sehr gering und nur im Zeitnullpunkt zu erkennen. Die Änderung der durch den Fit ermittelten Zeitkonstante liegt unter 100 fs.



**Abbildung A.4.:** Mit Gleichung A.4 wurde ein Intensitätsverlauf mit einer Zeitkonstante von 3.5 ps erstellt. Dieser ist als Funktion der Verzögerungszeit aufgetragen (rot). Der Intensitätsverlauf wurde mit der Faltung aus Gaußprofil mit  $t_{Gauß} = 1$  ps und Rechteck mit  $t_{VM} = 0.6$  ps gefaltet (blau). Aus dem Fit des gefalteten Verlaufs (grün) ergibt sich eine Zeitkonstante von 3.57 ps.

# Literaturverzeichnis

- [1] Abbildungsfundus der AG Horn-von Hoegen.
- [2] M. Aeschlimann, E. Hull, J. Cao, C. A. Schmuttenmaer, L. G. Jahn, Y. Gao, H. E. Elsayed-Ali, D. A. Mantell, and M. R. Scheinfein. A picosecond electron gun for surface analysis. *Review of Scientific Instruments* **66**, 1000 (1995).
- [3] M. Alcántara Ortigoza, I. Y. Sklyadneva, R. Heid, E. V. Chulkov, T. S. Rahman, K.-P. Bohnen, and P. M. Echenique. *Ab initio* lattice dynamics and electron-phonon coupling of Bi(111). *Phys. Rev. B* **90**, 195438 (2014).
- [4] P. B. Allen. Theory of thermal relaxation of electrons in metals. *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1460 (1987).
- [5] S. I. Anisimov, B. L. Kapeliovich, and T. L. Perel'man. Electron emission from metal surfaces exposed to ultrashort laser pulses. *Sov. Phys. JETP* **39**, 375 (1974).
- [6] S. I. Anisimov and B. Rethfeld. Theory of ultrashort laser pulse interaction with a metal. *Proc. SPIE* **3093**, 192 (1997).
- [7] N. Ashcroft and N. Mermin. *Festkörperphysik*. Oldenbourg (2007).
- [8] D. E. Aspnes and A. A. Studna. Dielectric functions and optical parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, and InSb from 1.5 to 6.0 eV. *Phys. Rev. B* **27**, 985 (1983).
- [9] R. F. Barnes, M. G. Lagally, and M. B. Webb. Multiphonon scattering of low-energy electrons. *Phys. Rev.* **171**, 627 (1968).
- [10] E. Bauer. Low energy electron microscopy. *Reports on Progress in Physics* **57**, 895 (1994).
- [11] E. Bauer. Photoelectron spectromicroscopy: present and future. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **114**, 975 (2001).
- [12] P. Baum, D.-S. Yang, and A. H. Zewail. 4D visualization of transitional structures in phase transformations by electron diffraction. *Science* **318**, 788 (2007).

- [13] P. Baum and A. H. Zewail. Breaking resolution limits in ultrafast electron diffraction and microscopy. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **103**, 16105 (2006).
- [14] H. Boersch, G. Jeschke, and D. Willasch. Temperature dependence of the electron diffraction intensities (1120) of bismuth in the case of anomalous electron transmission. *Physics Letters A* **29**, 493 (1969).
- [15] Z. Bor, B. Racz, G. Szabo, M. Hilbert, and H. A. Hazim. Femtosecond pulse front tilt caused by angular dispersion. *Optical Engineering* **32**, 2501 (1993).
- [16] M. Born. Zur Quantenmechanik der Stoßvorgänge. *Zeitschrift für Physik* **37**, 863 (1926).
- [17] J. Braun, P. Ruggerone, G. Zhang, J. P. Toennies, and G. Benedek. Surface phonon dispersion curves of thin Pb films on Cu(111). *Phys. Rev. B* **79**, 205423 (2009).
- [18] W. Braun. *Applied RHEED*. (1999).
- [19] S. D. Brorson, A. Kazeroonian, J. Moodera, D. W. Face, T. K. Cheng, E. P. Ippen, M. S. Dresselhaus, and G. Dresselhaus. Femtosecond room-temperature measurement of the electron-phonon coupling constant in metallic superconductors. *Physical Review Letters* **64**, 2172 (1990).
- [20] K. Budde, E. Abram, V. Yeh, and M. C. Tringides. Uniform, self-organized, seven-step height Pb/Si(111)-(7 × 7) islands at low temperatures. *Phys. Rev. B* **61**, R10602 (2000).
- [21] A. Bugayev, A. Esmail, M. Abdel-Fattah, and H. E. Elsayed-Ali. Coherent phonons in bismuth film observed by ultrafast electron diffraction. *AIP Advances* **1**, 012117 (2011).
- [22] E. Conrad. *Handbook of Surface Science, Physical Structure, Chapter 7: Diffraction Methods, Volume 1*. (1996).
- [23] CrysTec GmbH. <http://www.crystec.de/daten/silicon.pdf>.
- [24] C. Davisson and L. H. Germer. Diffraction of electrons by a crystal of nickel. *Phys. Rev.* **30**, 705 (1927).
- [25] L. de Broglie. The wave nature of the electron. *Nobel Lecture* (1929).
- [26] D. Denzler. Untersuchung zur Ultrakurzzeitdynamik photostimulierter Oberflächenreaktionen und der Energierelaxation in Metallen. Master's thesis, Freie Universität Berlin (1999).

- [27] H. Elsayed-Ali. Surface debye temperature measurement with reflection high-energy electron diffraction. *J. Appl. Phys.* **79**, 6853 (1996).
- [28] H. Elsayed-Ali and G. Mourou. Picosecond reflection high energy electron diffraction. *Applied Physics Letters* **52**, 103 (1987).
- [29] H. E. Elsayed-Ali and J. Herman. Picosecond time-resolved surface-lattice temperature probe. *Applied Physics Letters* **57**, 1508 (1990).
- [30] A. R. Esmail, A. Bugayev, and H. E. Elsayed-Ali. Electron diffraction studies of structural dynamics of bismuth nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C* **117**, 9035 (2013).
- [31] A. R. Esmail and H. E. Elsayed-Ali. Anisotropic response of nanosized bismuth films upon femtosecond laser excitation monitored by ultrafast electron diffraction. *Applied Physics Letters* **99**, 161905 (2011).
- [32] W. S. Fann, R. Storz, H. W. K. Tom, and J. Bokor. Electron thermalization in gold. *Phys. Rev. B* **46**, 13592 (1992).
- [33] C. Frischkorn and M. Wolf. Femtochemistry at metal surfaces: Nonadiabatic reaction dynamics. *Chem. Rev.* **106**, 4207 (2006).
- [34] W. Glaeser and H. Niedrig. Temperature dependence of dynamical electron diffraction intensities of polycrystalline foils. *Journal of Applied Physics* **37**, 4303 (1966).
- [35] X. Gonze, J.-P. Michenaud, and J.-P. Vignerons. First-principles study of As, Sb, and Bi electronic properties. *Phys. Rev. B* **41**, 11827 (1990).
- [36] R. Goodman and G. A. Somorjai. Low-energy diffraction studies of surface melting and freezing of lead, bismuth, and tin single-crystal surfaces. *The Journal of Chemical Physics* **52**, 625 (1970).
- [37] R. H. M. Groeneveld, R. Sprik, and A. Lagendijk. Femtosecond spectroscopy of electron-electron and electron-phonon energy relaxation in Ag and Au. *Phys. Rev. B* **51**, 11433 (1995).
- [38] A. Guinier. *X-Ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies*. Freeman (1963).
- [39] M. Gulde, S. Schweda, G. Storeck, M. Maiti, H. K. Yu, A. M. Wodtke, S. Schäfer, and C. Ropers. Ultrafast low-energy electron diffraction in transmission resolves polymer/graphene superstructure dynamics. *Science* **345**, 200 (2014).

- [40] J. S. Ha and E. F. Greene. Observation of phase transitions on the (111) and (100) surfaces of Si near 1000 K with He atom diffraction. *The Journal of Chemical Physics* **91**, 571 (1989).
- [41] A. Hanisch-Blicharski. *Ultraschnelle Elektronenbeugung an Oberflächen zur Untersuchung des ballistischen Wärmetransports in nanoskaligen Heterosystemen*. PhD thesis, Universität Duisburg-Essen (2009).
- [42] M. Hase, K. Ishioka, M. Kitajima, K. Ushida, and S. Hishita. Dephasing of coherent phonons by lattice defects in bismuth films. *Applied Physics Letters* **76**, 1258 (2000).
- [43] M. Hase and M. Kitajima. Interaction of coherent phonons with defects and elementary excitations. *Journal of Physics: Condensed Matter* **22**, 073201 (2010).
- [44] M. Hase, K. Mizoguchi, H. Harima, S.-i. Nakashima, and K. Sakai. Dynamics of coherent phonons in bismuth generated by ultrashort laser pulses. *Phys. Rev. B* **58**, 5448 (1998).
- [45] J. Hebling. Derivation of the pulse front tilt caused by angular dispersion. *Optical and Quantum Electronics* **28**, 1759 (1996).
- [46] M. Henzler and W. Göpel. *Oberflächenphysik des Festkörpers*. Teubner (1994).
- [47] I. Hernández-Calderón and H. Höchst. New method for the analysis of reflection high-energy electron diffraction:  $\alpha$ -Sn(001) and InSb(001) surfaces. *Phys. Rev. B* **27**, 4961 (1983).
- [48] R. Hild. *Sb und Bi als Surfactants auf Si(001) und in der Ge-Heteroepitaxie auf Si(111)*. PhD thesis, Universität Duisburg-Essen (2006).
- [49] P. Hofmann. The surfaces of bismuth: Structural and electronic properties. *Progress in Surface Science* **81**, 191 (2006).
- [50] M. Horn-von Hoegen. Growth of semiconductor layers studied by spot profile analysing low energy electron diffraction. *Zeitschrift für Kristallografie* **214**, 1 (1999).
- [51] M. Horstmann. Effect of temperature on dynamical electron diffraction intensities. *Solid State Communications* **2**, 335 (1964).
- [52] G. Q. Huang and J. Yang. Surface lattice dynamics and electron-phonon interaction in ultrathin Bi(111) film. *Journal of Physics: Condensed Matter* **25**, 175004 (2013).

- 
- [53] M. Hupalo, J. Schmalian, and M. C. Tringides. “Devil’s staircase” in Pb/Si(111) ordered phases. *Phys. Rev. Lett.* **90**, 216106 (2003).
- [54] M. Hupalo, V. Yeh, L. Berbil-Bautista, S. Kremmer, E. Abram, and M. C. Tringides. Uniform-height island growth of Pb on Si(111)-Pb( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ ) at low temperatures. *Phys. Rev. B* **64**, 155307 (2001).
- [55] A. Ichimiya and P. Cohen. *Reflection High-Energy Electron Diffraction*. Cambridge University Press (2004).
- [56] R. W. James. *The Optical Principles of the Diffraction of X-Rays*. Bell, London (1962).
- [57] A. Janzen. *Ultraschnelle Elektronenbeugung an Oberflächen*. PhD thesis, Universität Duisburg-Essen (2010).
- [58] A. Janzen, B. Krenzer, P. Zhou, D. von der Linde, and M. Horn-von Hoegen. Ultrafast electron diffraction at surfaces after laser excitation. *Surface Science* **600**, 4094 (2006).
- [59] D. Jepsen, P. Marcus, and F. Jona. The determination of surface debye temperatures from low-energy electron diffraction data. *Surface Science* **41**, 223 (1974).
- [60] G. Jeschke and D. Willasch. Temperaturabhängigkeit der anomalen Elektronenabsorption von Wismut-Einkristallen. *Zeitschrift für Physik* **238**, 421 (1970).
- [61] S. L. Johnson, P. Beaud, C. J. Milne, F. S. Krasniqi, E. S. Zijlstra, M. E. Garcia, M. Kaiser, D. Grolimund, R. Abela, and G. Ingold. Nanoscale depth-resolved coherent femtosecond motion in laser-excited bismuth. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 155501 (2008).
- [62] F. Jona. Low-energy electron diffraction study of surfaces of antimony and bismuth. *Surface Science* **8**, 57 (1967).
- [63] E. R. Jones, J. T. McKinney, and M. B. Webb. Surface lattice dynamics of silver. I. Low-energy electron Debye-Waller factor. *Phys. Rev.* **151**, 476 (1966).
- [64] M. Kaganov, I. Lifshitz, and L. Tanatarov. Relaxation between electrons and the crystalline lattice. *Classical Systems of Interacting Particles* **4**, 173 (1957).
- [65] A. Kalus. Zeitaufgelöste Elektronenbeugung an adsorbatbedeckten Siliziumoberflächen. Master’s thesis, Universität Duisburg-Essen (2010).
- [66] M. Kammler and M. Horn-von Hoegen. Low energy electron diffraction of epitaxial growth of bismuth on Si(111). *Surface Science* **576**, 56 (2005).

- [67] C. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. 6 edition (1983).
- [68] K. Kopitzki and P. Herzog. *Einführung in die Festkörperphysik*. Teubner Verlag (2007).
- [69] D. Kreier and P. Baum. Avoiding temporal distortions in tilted pulses. *Opt. Lett.* **37**, 2373 (2012).
- [70] B. Krenzer, A. Hanisch, A. Duvenbeck, B. Rethfeld, and M. Horn-von Hoegen. Heat transport in nanoscale heterosystems: A numerical and analytical study. *Journal of Nanomaterial* **2008**, 590609 (2008).
- [71] J. Kulda, D. Strauch, P. Pavone, and Y. Ishii. Inelastic-neutron-scattering study of phonon eigenvectors and frequencies in Si. *Phys. Rev. B* **50**, 13347 (1994).
- [72] Landolt-Börnstein. *Group III: Condensed Matter. New Series III/15c*. Springer, New York (2005).
- [73] B. C. Larson, J. Z. Tischler, and D. M. Mills. Nanosecond resolution time-resolved x-ray study of silicon during pulsed-laser irradiation. *J. Mater. Res.* **1**, 144 (1986).
- [74] V. Lifshits, A. Saranin, and A. Zotov. *Surface Phases on Silicon*. John Wiley & Sons (1994).
- [75] M. Ligges. *Untersuchung der schnellen Gitteraufheizung in dünnen (Halb-) Metallfilmen mit Hilfe zeitaufgelöster Elektronenbeugung*. PhD thesis, Universität Duisburg-Essen (2009).
- [76] M. Ligges, I. Rajković, C. Streubühr, T. Brazda, P. Zhou, O. Posth, C. Hassel, G. Dumpich, and D. v. d. Linde. Transient (000)-order attenuation effects in ultrafast transmission electron diffraction. *Journal of Applied Physics* **109** (2011).
- [77] A. A. Maradudin. *Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation*. Academic Press (1971).
- [78] J. T. McKinney, E. R. Jones, and M. B. Webb. Surface lattice dynamics of silver. II. low-energy electron thermal diffuse scattering. *Phys. Rev.* **160**, 523 (1967).
- [79] S. Möllenbeck. *Ultraschnelle zeitaufgelöste Elektronenbeugung an Adsorbatsystemen auf Siliziumoberflächen: Vibrationsanregung in Monolagen und Dynamik von Phasenübergängen*. PhD thesis, Universität Duisburg-Essen (2010).
- [80] S. Möllenbeck, A. Hanisch-Blicharski, P. Schneider, M. Ligges, P. Zhou, M. Kammeler, B. Krenzer, and M. Horn-von Hoegen. Ultra-fast time-resolved electron diffraction of strongly driven phase transitions on silicon surfaces. *MRS Proceedings* **1230**, 1230-MM03–09 (2009).



- [81] W. Mönch. *Semiconductor Surfaces and Interfaces*. Springer Verlag 3. edition (2001).
- [82] H. Mönig, J. Sun, Y. M. Koroteev, G. Bihlmayer, J. Wells, E. V. Chulkov, K. Pohl, and P. Hofmann. Structure of the (111) surface of bismuth: LEED analysis and first-principles calculations. *Phys. Rev. B* **72**, 085410 (2005).
- [83] G. Mourou and S. Williamson. Picosecond electron diffraction. *Applied Physics Letters* **41**, 44 (1982).
- [84] E. D. Murray, D. M. Fritz, J. K. Wahlstrand, S. Fahy, and D. A. Reis. Effect of lattice anharmonicity on high-amplitude phonon dynamics in photoexcited bismuth. *Phys. Rev. B* **72**, 060301 (2005).
- [85] T. Nagao, J. Sadowski, M. Saito, S. Yaginuma, Y. Fujikawa, T. Kogure, T. Ohno, Y. Hasegawa, S. Hasegawa, and T. Sakurai. Nanofilm allotrope and phase transformation of ultrathin Bi film on Si(111)- $7 \times 7$ . *Phys. Rev. Lett.* **93**, 105501 (2004).
- [86] T. Nagao, S. Yaginuma, M. Saito, T. Kogure, J. Sadowski, T. Ohno, H. S., and T. Sakurai. Strong lateral growth and crystallization via two-dimensional allotropic transformation of semi-metal Bi film. *Surface Science* **590**, L247 (2005).
- [87] G. Nilsson and G. Nelin. Study of the homology between silicon and germanium by thermal-neutron spectrometry. *Phys. Rev. B* **6**, 3777 (1972).
- [88] K. C. Pandey. New  $\pi$ -bonded chain model for Si(111)-( $2 \times 1$ ) surface. *Phys. Rev. Lett.* **47**, 1913 (1981).
- [89] E. Papalazarou, J. Faure, J. Mauchain, M. Marsi, A. Taleb-Ibrahimi, I. Reshetnyak, A. van Rookeghem, I. Timrov, N. Vast, B. Arnaud, and L. Perfetti. Coherent phonon coupling to individual bloch states in photoexcited bismuth. *Phys. Rev. Lett.* **108**, 256808 (2012).
- [90] R. L. Park and H. H. Madden Jr. Annealing changes on the (100) surface of palladium and their effect on CO adsorption. *Surface Science* **11**, 188 (1968).
- [91] T. Payer, I. Rajković, M. Ligges, D. von der Linde, M. Horn-von Hoegen, and F.-J. Meyer zu Heringdorf. Ultrathin epitaxially grown bismuth (111) membranes. *Applied Physics Letters* **93**, 093102 (2008).
- [92] A. Petkova. *Epitaktische Bleimonolagen auf Si(111)-Oberflächen: Struktur und Defekte*. PhD thesis, Universität Hannover (2001).

- [93] A. Petkova, J. Wollschläger, H.-L. Günter, and M. Henzler. Formation and commensurate analysis of "incommensurate" superstructures of Pb on Si(111). *Surface Science* **471**, 11 (2001).
- [94] J. T. Sadowski, T. Nagao, S. Yaginuma, Y. Fujikawa, T. Sakurai, A. Oreshkin, M. Saito, and T. Ohno. Stability of the quasicubic phase in the initial stage of the growth of bismuth films on Si(111)- $7 \times 7$ . *Journal of Applied Physics* **99**, 014904 (2006).
- [95] S. Sakong, P. Kratzer, S. Wall, A. Kalus, and M. Horn-von Hoegen. Mode conversion and long-lived vibrational modes in lead monolayers on silicon (111) after femtosecond laser excitation: A molecular dynamics simulation. *Phys. Rev. B* **88**, 115419 (2013).
- [96] S. Y. Savrasov and D. Y. Savrasov. Electron-phonon interactions and related physical properties of metals from linear-response theory. *Phys. Rev. B* **54**, 16487 (1996).
- [97] T. Schmidt, S. Heun, J. Slezak, J. Diaz, K. C. Prince, G. Lilienkamp, and E. Bauer. SPELEEM: Combining LEEM and Spectroscopic Imaging. *Surface Review and Letters* **5**, 1287 (1998).
- [98] G. Sciaini, M. Harb, S. G. Kruglik, T. Payer, C. T. Hebeisen, F.-J. Meyer zu Heringdorf, M. Yamaguchi, M. Horn-von Hoegen, R. Ernstorfer, and R. J. D. Miller. Electronic acceleration of atomic motions and disordering in bismuth. *Nature* **458**, 56 (2009).
- [99] M. P. Seah and W. A. Dench. Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids. *Surface and Interface Analysis* **1**, 2 (1979).
- [100] A. K. Sharma, R. K. Patidar, M. Raghuramaiah, P. A. Naik, and P. D. Gupta. Measuring pulse-front tilt in ultrashort pulselaser beams without ambiguity of its sign using single-shot tilted pulse-front autocorrelator. *Opt. Express* **14**, 13131 (2006).
- [101] B. J. Siwick, J. R. Dwyer, R. E. Jordan, and R. J. D. Miller. An atomic-level view of melting using femtosecond electron diffraction. *Science* **302**, 1382 (2003).
- [102] I. Y. Sklyadneva, R. Heid, K.-P. Bohnen, P. M. Echenique, and E. V. Chulkov. Surface phonons on Pb(111). *Journal of Physics: Condensed Matter* **24**, 104004 (2012).

- [103] D. Strauch, A. P. Mayer, and B. Dorner. Phonon eigenvectors in Si determined by inelastic neutron scattering. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* **78**, 405 (1990).
- [104] C. Streubühr, A. Kalus, P. Zhou, M. Ligges, A. Hanisch-Blicharski, M. Kammler, U. Bovensiepen, M. Horn-von Hoegen, and D. von der Linde. Comparing ultrafast surface and bulk heating using time-resolved electron diffraction. *Applied Physics Letters* **104**, 161611 (2014).
- [105] C. Streubühr. *Elektronenbeugung mit Femtosekunden Zeitauflösung - Analyseverfahren zur Interpretation der Gitteranregung*. PhD thesis, Universität Duisburg-Essen (2014).
- [106] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, S. Takahashi, and M. Takahashi. Structure analysis of Si(111)- $7\times 7$  reconstructed surface by transmission electron diffraction. *Surface Science* **164**, 367 (1985).
- [107] W. Teliëps. Surface imaging with LEEM. *Applied Physics A* **44**, 55 (1987).
- [108] I. Timrov, T. Kampfrath, J. Faure, N. Vast, C. R. Ast, C. Frischkorn, M. Wolf, P. Gava, and L. Perfetti. Thermalization of photoexcited carriers in bismuth investigated by time-resolved terahertz spectroscopy and *ab initio* calculations. *Phys. Rev. B* **85**, 155139 (2012).
- [109] V. Tinnemann. Manipulation des nanoskaligen Wärmetransports. Master's thesis, Universität Duisburg-Essen (2014).
- [110] D. von der Linde. Pulses with tilted fronts. [http://www.exp.physik.uni-due.de/vonderLinde/USP/Tilted Pulse Fronts\\_reshaped.pdf](http://www.exp.physik.uni-due.de/vonderLinde/USP/Tilted%20Pulse%20Fronts_reshaped.pdf).
- [111] H. H. Weitering, D. R. Heslinga, and T. Hibma. Structure and growth of epitaxial Pb on Si(111). *Physical Review B* **45**, 5991 (1992).
- [112] S. Williamson, G. Mourou, and J. C. M. Li. Time-resolved laser-induced phase transformation in aluminum. *Phys. Rev. Lett.* **52**, 2364 (1984).
- [113] M. Wolf and M. Aeschlimann. Femtosekunden-Dynamik in Metallen - das kurze Leben heißer Elektronen. *Physikalische Blätter* **54**, 145 (1998).
- [114] E. A. Wood. Vocabulary of surface crystallography. *Journal of Applied Physics* **35**, 1306 (1964).
- [115] M. Yakes, V. Yeh, M. Hupalo, and M. C. Tringides. Self-organization at finite temperatures of the devil's staircase in Pb/Si(111). *Phys. Rev. B* **69**, 224103 (2004).

- [116] V. Yeh, L. Berbil-Bautista, C. Z. Wang, K. M. Ho, and M. C. Tringides. Role of the metal/semiconductor interface in quantum size effects: Pb/Si(111). *Phys. Rev. Lett.* **85**, 5158 (2000).
- [117] P. Zhou, C. Streubühr, A. Kalus, T. Frigge, S. Wall, A. Hanisch-Blicharski, M. Kammler, M. Ligges, U. Bovensiepen, D. von der Linde, and M. Horn-von Hoegen. Poster: Ultrafast time resolved reflection high energy electron diffraction with tilted pump pulse fronts, Ultrafast Phenomena. (2012).
- [118] P. Zhou, C. Streubühr, M. Ligges, T. Brazda, T. Payer, F. M. zu Heringdorf, M. H. von Hoegen, and D. von der Linde. Transient anisotropy in the electron diffraction of femtosecond laser-excited bismuth. *New Journal of Physics* **14**, 103031 (2012).
- [119] P. Zhou, C. Streubühr, A. Kalus, T. Frigge, S. Wall, A. Hanisch-Blicharski, M. Kammler, M. Ligges, U. Bovensiepen, D. von der Linde, and M. Horn-von Hoegen. Ultrafast time resolved reflection high energy electron diffraction with tilted pump pulse fronts. *EPJ Web of Conferences* **41**, 10016 (2013).

## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei denen bedanken, die zu meiner Arbeit beigetragen haben.

Bei Prof. Dr. M. Horn-von Hoegen möchte ich mich für die Möglichkeit bedanken, meine Doktorarbeit in seiner Arbeitsgruppe und im Rahmen des "SFB 616: Energiedissipation an Oberflächen" in Projekt B2 durchzuführen.

Dem gesamten Schrägstellungsteam möchte ich für die gute Zusammenarbeit danken. Mein Dank gilt den Betreuern des Schrägstellungsprojektes auf Seiten der Arbeitsgruppen Bovensiepen und Horn-von Hoegen. Carla Streubühr danke ich für die vielen Stunden im Labor und anschließenden Ausgleichssport. Ping Zhou möchte ich für die Unterstützung mit seiner Lasererfahrung danken.

Vielen Dank an Verena Tinnemann für die zur Verfügung gestellten temperaturabhängigen Messdaten an Bismuth.

Anja Hanisch-Blicharski möchte ich für die vielen Diskussionen danken. Auch Manuel Ligges war stets zu Diskussionen über die Ergebnisse bereit, Danke.

Bei Prof. Dr. Frank Meyer zu Heringdorf, Christian Witt und Pierre Kirschbaum möchte ich mich für die Messwoche am PEEM bedanken.

Heinz Wolf und Lukas Kujawinski danke ich für den technischen Support und Angela Poddig für die organisatorische Unterstützung. Bei Maria Dunke möchte ich mich für die vielen Gespräche bedanken und natürlich für die gute Verpflegung auf den SFB-Workshops.

Für das Korrekturlesen möchte ich mich bei Anja Hanisch-Blicharski, Carla Streubühr, Ines Böde und Maren Cottin bedanken.

Trotz einiger blauer Flecken möchte ich den Jungs vom Arashi Dojo für den sportlichen Ausgleich danken.

Bei meiner Familie möchte ich für die private Unterstützung bedanken.